P. SPACU CONSTANȚA GHEORGHIU
MARTA STAN MARIA BREZEANU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

EDITURA TEHNICĂ

Prof. dr. doc. PETRU SPACU
Membru corespondent al Academiei
R. S. România
Prof. dr. doc. CONSTANȚA GHEORGHIU
Prof. dr. doc. MARTA STAN
Prof. dr. doc. MARIA BREZEANU

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ

VOL III

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI — 1978

Volumul III al Tratatului de chimie anorganică cuprinde studiul tuturor elementelor cu caracter metalic, cu excepția celor din grupele IV A și V A, care au fost descrise în volumul II. În acest volum se tratează, de asemenea, și chimia borului.

Prima parte a lucrării cuprinde o serie de capitole cu caracter teoretic, privitoare la proprietățile fizico-chimice ale metalelor, cum sînt starea metalică, structura metalelor și aliajelor coroziunea metalelor etc.

În continuare urmează descrierea metalelor și a combinațiilor acestora pe grupe ale sistemului periodic, ținînd seamă, în mare, de structura celui de al doilea volum al tratatului.

Capitolele consacrate studiului metalelor pe grupe cuprind: ocurența naturală, geochimia elementelor, metode de obținere industrială și în stare pură, proprietățile metalelor și ale compușilor lor, corelarea rațională între structură și proprietăți, interpretarea teoretică a fenomenelor, precum și diferitele întrebuințări ale metalelor și ale compușilor acestora.

În cazul metalelor cu proprietăți foarte asemănătoare, cum sînt metalele alcaline, alcalino-pămîntoase, lantanide și actinide, tratarea s-a făcut comparativ, insistîndu-se în mod deosebit asupra caracterelor generale ale acestora, scoțînd totodată în evidență deosebirile față de metalele cu configurație „*d*" aparținînd aceleiași grupe.

În tratarea combinațiilor elementelor cu caracter metalic s-a insistat în mod special, asupra unor compuși noi ai acestora cum sînt: hidruri, compuși nestoichiometrici (oxizi, calcogenuri, azoturi, fosfuri arseniuri), compuși de mare refractaritate (carburi, siliciuri, boruri), combinații complexe, compuși metal-organici, precum și asupra unor aspecte noi, cu implicații deosebite ca de exemplu: nestoichiometria compușilor, probleme referitoare la structura electronică, moleculară și cristalină.

La baza acestei lucrări au stat cele mai noi date, accesibile din literatura de specialitate referitoare la aspectele teoretice și structurale ale elementelor și ale compușilor acestora.

Se apreciază că lucrarea va putea fi utilă, în primul rînd, pentru o pregătire la nivel superior a studenților din facultățile cu profil chimic, precum și tuturor acelor care lucrează în domeniul chimiei anorganice sau în domenii care au tangență cu aceasta.

Tratatul se adresează inginerilor din industrie și cercetare, chimiștilor din producție, profesorilor de chimie și doctoranzilor. Poate fi utilizat de asemenea, pentru aprofundarea cunoștințelor și dezvoltarea lor de către studenții Facultăților de tehnologie chimică sau ale altor facultăți în care se predă această disciplină.

Lucrarea poate fi considerată ca un valoros material în realizarea sarcinilor de perfecționare continuă, de reciclare postuniversitară.

CUPRINS

1. **Proprietăţi fizice ale metalelor** 17
 1.1. Conductori şi izolatori 22
 1.2. Semiconductori 27
 1.3. Susceptibilitatea magnetică a metalelor 30

2. **Starea metalică. Legătura metalică** 32
 2.1. Stările energetice într-un cristal 45
 2.2. Energia de legătură în metale 52

3. **Proprietăţi chimice ale metalelor** 55
 3.1. Coroziunea metalelor 60

4. **Aliaje** 64
 4.1. Aliaje binare 65
 4.2. Faze intermediare 70
 4.3. Faze Zintl 73
 4.4. Faze Laves 74
 4.5. Aliaje ternare 74

5. **Metale tranziţionale** 76
 5.1. Configuraţia electronică 78
 5.2. Proprietăţi magnetice 83
 5.3. Stări de oxidare 88
 5.4. Potenţiale de ionizare 93
 5.5. Alte proprietăţi fizice şi chimice generale 95

6. **Combinaţii complexe** 99
 6.1. Legătura chimică în combinaţii complexe 99
 6.1.1. Teoria coordinaţiei a lui Werner 99
 6.1.2. Reprezentări bazate pe teoria electronică a valenţei 101
 6.1.3. Teoriile cuantice ale legăturii coordinative 104
 6.1.3.1. Metoda legăturii de valenţă 104
 6.1.3.2. Teoria cîmpului cristalin TCC 107
 6.1.3.3. Teoria cîmpului liganzilor 115
 — Orbitale moleculare σ 115
 — Orbitale moleculare π 119
 6.2. Proprietăţile combinaţiilor complexe 122
 6.2.1. Stereochimia combinaţiilor complexe 122
 6.2.1.1. Asimetria internă (Efectul Jahn-Teller) 122
 6.2.1.2. Izomeria combinaţiilor complexe 126
 6.2.2. Unele particularităţi ale spectrelor de absorbţie ale combinaţiilor complexe 132

6.2.3. Stabilitatea combinațiilor complexe 137
6.2.4. Reactivitatea chimică a combinațiilor complexe 144
6.2.4.1. Reacții de adiție ale combinațiilor complexe 145
6.2.4.2. Reactivitatea liganzilor coordinați 149
6.2.5. Combinații complexe cu acțiune catalitică în reacții de hidrogenare omogenă 158
6.3. Clase de combinații complexe 164
6.3.1. Combinații complexe conținînd oxigen molecular ca ligand 164
6.3.2. Combinații complexe conținînd azot molecular ca ligand 176
6.3.3. Combinații complexe ale metalelor tranziționale cu hidrogen 183
6.3.4. Chelați metalici conținînd liganzi bidentați cu atomi donori sulf 189
6.3.5. Combinații complexe polinucleare conținînd legături metal-metal 196

7. **Grupa IA** (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) 204
Caractere generale 204
Istoric 206
7.1. Starea naturală 207
7.2. Metode de obținere 211
7.3. Proprietăți 216
7.4. Întrebuințări 226
7.5. Combinațiile metalelor alcaline 228
7.5.1. Hidruri 229
7.5.2. Compuși cu oxigenul 232
7.5.3. Hidroxizi 239
7.5.4. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 246
7.5.5. Compuși cu elemente din grupa V A 252
7.5.6. Compuși cu carbonul 256
7.5.7. Halogenuri 260
7.5.8. Polihalogenuri 268
7.5.9. Săruri ale oxoacizilor 271
7.5.10. Combinații complexe 285

8. Grupa I B (Cu, Ag, Au) 288
Caractere generale 288
8.1. Cuprul 292
Istoric 292
8.1.1. Stare naturală 292
8.1.2. Metode de obținere 294
8.1.3. Proprietăți 306
8.1.4. Întrebuințări 309
8.1.5. Combinațiile cuprului 311
8.1.5.1. Compuși cu hidrogenul 312
8.1.5.2. Compuși cu oxigenul 313
8.1.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 316
8.1.5.4. Compuși cu elementele din grupa V A 319
8.1.5.5. Compuși cu carbonul 320
8.1.5.6. Halogenuri și pseudohalogenuri 320
8.1.5.7. Săruri ale oxoacizilor 328
8.1.5.8. Combinații complexe ale cuprului (I și II) 333
8.1.5.9. Combinații ale cuprului (III) 336

8.2. Argintul 337
Istoric 337
8.2.1. Stare naturală 337
8.2.2. Metode de obținere 338
8.2.3. Proprietăți 342
8.2.4. Întrebuințări 344
8.2.5. Combinațiile argintului 345

8.2.5.1. Compuși cu hidrogenul ... 346
8.2.5.2. Compuși cu oxigenul ... 347
8.2.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul ... 349
8.2.5.4. Compuși cu elemente din grupa V A ... 352
8.2.5.5. Compuși cu carbonul ... 353
8.2.5.6. Halogenuri și pseudohalogenuri ... 354
8.2.5.7. Săruri ale oxoacizilor ... 362
8.2.5.8. Combinații complexe ... 368

8.3. Aurul ... 369
Istoric ... 369
8.3.1. Stare naturală ... 370
8.3.2. Metode de obținere ... 371
8.3.3. Proprietăți ... 374
8.3.4. Întrebuințări ... 377
8.3.5. Combinațiile aurului ... 378

8.3.5.1. Compuși cu hidrogenul ... 379
8.3.5.2. Compuși cu oxigenul ... 379
8.3.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul ... 380
8.3.5.4. Compuși cu elemente din grupa V A ... 382
8.3.5.5. Compuși cu carbonul ... 384
8.3.5.6. Halogenuri și pseudohalogenuri ... 386
8.3.5.7. Săruri ale oxoacizilor ... 392
8.3.5.8. Combinații complexe ... 393

9. **Grupa II A** (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) ... 395
Caractere generale ... 395
Istoric ... 398
9.1. Stare naturală ... 399
9.2. Metode de obținere ... 404
9.3. Proprietăți ... 408
9.4. Întrebuințări ... 414
9.5. Combinațiile elementelor din grupa II A ... 415

9.5.1. Compuși cu hidrogenul ... 415
9.5.2. Compuși cu oxigenul ... 418
9.5.3. Hidroxizi ... 423
9.5.4. Compuși cu sulful, seleniul, telurul ... 427
9.5.5. Compuși cu elemente din grupa V A ... 431
9.5.6. Compuși cu carbonul ... 434
9.5.7. Halogenuri ... 439
9.5.8. Săruri ale oxoacizilor ... 447
9.5.9. Combinații complexe ... 457

10. **Grupa II B** (Zn, Cd, Hg) ... 460
Caractere generale ... 460

10.1. Zincul ... 463
10.1.1. Stare naturală ... 463
10.1.2. Metode de obținere ... 464
10.1.3. Proprietăți ... 467
10.1.4. Întrebuințări ... 469
10.1.5. Combinațiile zincului ... 470

10.1.5.1. Compuși cu hidrogenul ... 470
10.1.5.2. Compuși cu oxigenul ... 470
10.1.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul ... 473
10.1.5.4. Compuși cu elemente din grupa V A ... 474
10.1.5.5. Compuși cu carbonul ... 475
10.1.5.6. Halogenuri și pseudohalogenuri ... 476
10.1.5.7. Săruri ale oxoacizilor ... 479
10.1.5.8. Combinații complexe ... 480

10.2. Cadmiul 483
10.2.1. Stare naturală 483
10.2.2. Metode de obținere 484
10.2.3. Proprietăți 485
10.2.4. Întrebuințări 486
10.2.5. Combinațiile cadmiului 486
10.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 487
10.2.5.2. Compuși cu oxigenul 487
10.2.5.3. Compuși cu sulful , seleniul, telurul 488
10.2.5.4. Compuși cu elemente din grupa V A 490
10.2.5.5. Compuși cu carbonul 490
10.2.5.6. Halogenuri și pseudohalogenuri 491
10.2.5.7. Săruri ale oxoacizilor 494
10.2.5.8. Combinații complexe 496
10.3. Mercurul 498
10.3.1. Stare naturală 499
10.3.2. Metode de obținere 499
10.3.3. Proprietăți 500
10.3.4. Întrebuințări 501
10.3.5. Combinațiile mercurului 502
10.3.5.1. Compuși cu hidrogenul 504
10.3.5.2. Compuși cu oxigenul 504
10.3.5.3. Compuși cu sulful, seleniul , telurul 506
10.3.5.4. Compuși cu elemente din grupa V A 507
10.3.5.5. Compuși cu carbonul 509
10.3.5.6. Halogenuri și pseudohalogenuri 511
10.3.5.7. Săruri ale oxoacizilor 516
10.3.5.8. Combinații complexe 518

11. **Grupa III A** (B, Al, Ga, In, Tl) 521
Caractere generale 521
11.1. Borul 524
11.1.1. Istoric și stare naturală 524
11.1.2. Metode de obținere 524
11.1.3. Proprietăți 525
11.1.4. Întrebuințări 527
11.1.5. Compușii borului 527
11.1.5.1. Compuși cu hidrogen. Hidruri 528
11.1.5.2. Compușii borului cu alte elemente 544
11.1.5.3. Oxo-compușii borului 548
11.1.5.4. Compuși cu halogenii 553
11.1.5.5. Carbura de bor 562
11.1.5.6. Boruri 563
11.2. Aluminiul 566
11.2.1. Istoric și stare naturală 566
11.2.2. Obținerea aluminiului 566
11.2.2.1. Obținerea Al_2O_3 pur 567
11.2.2.2. Obținerea aluminiului metalic 571
11.2.3. Proprietăți 572
11.2.4. Întrebuințări 573
11.2.5. Combinațiile aluminiului 574
11.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 574
11.2.5.2. Compuși cu oxigenul 576
11.2.5.3. Compuși cu sulful 578
11.2.5.4. Compuși cu halogenii 578
11.2.5.5. Compuși cu azotul și carbonul 581

11.2.5.6. Săruri ale oxoacizilor 581
11.2.5.7. Combinații complexe 581

11.3. Galiul 583
11.3.1. Istoric și stare naturală 583
11.3.2. Metode de obținere 584
11.3.3. Proprietăți fizice și chimice 587
11.3.4. Întrebuințări 588
11.3.5. Combinațiile galiului 589
11.3.5.1. Compuși cu hidrogenul. (Hidruri) 590
11.3.5.2. Compuși cu oxigenul 590
11.3.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 593
11.3.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul și antimoniul 596
11.3.5.5. Compuși cu halogenii. 598
11.3.5.6. Săruri ale oxoacizilor 603
11.3.5.7. Combinații complexe 604

11.4. Indiul 605
11.4.1. Istoric și stare naturală 605
11.4.2. Metode de obținere 605
11.4.3. Proprietăți fizice și chimice 606
11.4.4. Întrebuințări 606
11.4.5. Combinațiile indiului 607
11.4.5.1. Compuși cu hidrogenul (Hidruri) 607
11.4.5.2. Compuși cu oxigenul 607
11.4.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 609
11.4.5.4. Compuși cu azotul , fosforul, arsenul și antimoniul 609
11,4.5.5. Compuși cu halogenii 609
11.4.5.6. Săruri ale oxoacizilor 611
11.4.5.7. Combinații complexe 611

11.5. Taliul 612
11.5.1. Istoric și stare naturală 612
11.5.2. Metode de obținere 612
11.5.3. Proprietăți fizice și chimice 613
11.5.4. Întrebuințări 613
11.5.5. Combinațiile taliului 614
11.5.5.1. Compuși cu hidrogenul (hidruri) 614
11.5.5.2. Compuși cu oxigenul 614
11.5.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 615
11.5.5.4. Compuși cu azotul 616
11.5.5.5. Compuși cu halogenii 616
11.5.5.6. Săruri ale oxoacizilor 618
11.5.5.7. Combinații complexe 620

12. **Grupa III B** (Sc, Y, La, Ac, lantanide, actinide) 621
12.1. Scandiu, itriu, lantan 621
12.1.1. Stare naturală 621
12.1.2. Separarea și obținerea elementelor în stare metalică 622
12.1.3. Proprietăți 622
12.1.4. Combinații 624

12.2. Lantanide 626
12.2.1. Caractere generale 626
12.2.1.1. Structura electronică 626
12.2.1.2. Stări de oxidare 628
12.2.1.3. Raze ionice și atomice 630
12.2.1.4. Proprietăți optice 632
12.2.1.5. Proprietăți magnetice 634

12.2.2. Istoric 637

12.2.3. Stare naturală 639
12.2.4. Separarea lantanidelor 641
12.2.4.1. Separarea lantanidelor între ele 643
12.2.5. Obținerea lantanidelor în stare metalică 657
12.2.6. Proprietățile metalelor 659
12.2.7. Combinațiile lantanidelor 662
12.2.7.1. Compuși cu hidrogenul 666
12.2.7.2. Compuși cu oxigenul 668
12.2.7.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 671
12.2.7.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul și antimoniul 673
12.2.7.5. Compuși cu carbonul 673
12.2.7.6. Halogenuri 673
12.2.7.7. Săruri ale oxoacizilor 676
12.2.7.8. Combinații complexe 677
12.2.8. Aplicațiilor lantanidelor și ale compușilor lor 681
12.3. Actinide 683
12.3.1. Caractere generale 685
12.3.1.1. Structura electronică 685
12.3.1.2. Stări de oxidare 687
12.3.1.3. Raze metalice și ionice 692
12.3.1.4. Proprietăți optice 693
12.3.1.5. Proprietăți magnetice 695
12.3.2. Istoric 696
12.3.3. Stare naturală 699
12.3.4. Obținerea și separarea actinidelor 700
12.3.5. Obținerea actinidelor în stare metalică 707
12.3.6. Proprietățile metalelor 709
12.3.7. Combinațiile actinidelor 712
12.3.7.1. Compuși cu hidrogenul 712
12.3.7.2. Compuși cu oxigenul 714
12.3.7.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 720
12.3.7.4. Compuși cu azotul 723
12.3.7.5. Compuși cu carbonul 724
12.3.7.6. Halogenuri 725
12.3.7.7. Săruri ale oxoacizilor 734
12.3.7.8. Combinații complexe 735
13. **Grupa IV B** (Ti, Zr, Hf) 738
Caractere generale 738
13.1. Titanul 740
13.1.1. Istoric și stare naturală 740
13.1.2. Metode de obținere 741
13.1.3. Proprietăți fizice și chimice 743
13.1.4. Întrebuințări 744
13.1.5. Combinațiile titanului 744
13.1.5.1. Compuși cu hidrogenul 744
13.1.5.2. Compuși cu oxigenul 745
13.1.5.3. Compuși cu sulful, seleniul și telurul 748
13.1.5.4. Compuși cu azotul și fosforul 749
13.1.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 751
13.1.5.6. Compuși cu borul 753
13.1.5.7. Compuși cu halogenii 753
13.1.5.8. Săruri ale oxoacizilor 757
13.1.5.9. Combinații complexe 758
13.2. Zirconiul 759
13.2.1. Istoric și stare naturală 759
13.2.2. Metode de obținere 760

13.2.3. Proprietăți fizice și chimice 764
13.2.4. Întrebuințări 766
13.2.5. Combinațiile zirconiului 767
13.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 768
13.2.5.2. Compuși cu oxigenul 769
13.2.5.3. Compuși cu sulful și seleniul și telurul 772
13.2.5.4. Compuși cu azotul și fosforul 773
13.2.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 775
13.2.5.6. Compuși cu borul 777
13.2.5.7. Compuși cu halogenii 777
13.2.5.8. Săruri ale oxoacizilor 782
13.2.5.9. Combinații complexe 783
13.3. Hafniul 784
13.3.1. Istoric și stare naturală 784
13.3.2. Metode de obținere 785
13.3.3. Proprietăți fizice și chimice 787
13.3.4. Întrebuințări 787
13.3.5. Combinațiile hafniului 788
13.3.5.1. Compuși cu hidrogenul 788
13.5.5.2. Compuși cu oxigenul 789
13.3.5.3. Compuși cu sulful și seleniul 789
13.3.5.4. Compuși cu azotul și fosforul 790
13.3.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 791
13.3.5.6. Compuși cu borul 791
13.3.5.7. Compuși cu halogenii 792
13.3.5.8. Săruri ale oxoacizilor 793
13.3.5.9. Combinații complexe 793
14. **Grupa V B** (V, Nb, Ta) 795
Caractere generale 795
14.1. Vanadiul 797
14.1.1. Istoric și stare naturală 797
14.1.2. Metode de obținere 798
14.1.3. Proprietăți fizice și chimice 801
14.1.4. Întrebuințări 802
14.1.5. Combinațiile vanadiului 803
14.1.5.1. Compuși cu hidrogenul 803
14.1.5.2. Compuși cu oxigenul 805
14.1.5.3. Compuși cu sulful, seleniul și telurul 816
14.1.5.4. Compuși cu azotul, fosforul și arsenul 819
14.1.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 821
14.1.5.6. Compuși cu borul 823
14.1.5.7. Halogenuri și oxohalogenuri 824
14.1.5.8. Săruri ale oxoacizilor 837
14.1.5.9. Combinații complexe 839
14.2. Niobiul 845
14.2.1. Istoric și stare naturală 845
14.2.2. Metode de obținere 846
14.2.3. Proprietăți fizice și chimice 850
14.2.4. Întrebuințări 850
14.2.5. Combinațiile niobiului 851
14.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 851
14.2.5.2. Compuși cu oxigenul 853
14.2.5.3. Compuși cu sulful, seleniul și telurul 861
14.2.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul și stibiul 869
14.2.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 873
14.2.5.6. Compuși cu borul (boruri) 876

14.2.5.7. Halogenuri și oxohalogenuri 877
14.2.5.8. Săruri ale oxoacizilor 897
14.2.5.9. Combinații complexe 898

14.3. Tantalul 899
14.3.1. Istoric și stare naturală 899
14.3.2. Metode de obținere 900
14.3.3. Proprietăți fizice și chimice 902
14.3.4. Întrebuințări 903
14.3.5. Combinațiile tantalului 904
14.3.5.1. Compuși cu hidrogenul 905
14.3.5.2. Compuși cu oxigenul 905
14.3.5.3. Compuși cu sulful, seleniul și telurul 911
14.3.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul și stibiul 915
14.3.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 918
14.3.5.6. Compuși cu borul (boruri) 920
14.3.5.7. Halogenuri și oxohalogenuri 922
14.3.5.8. Săruri ale oxoacizilor 934
14.3.5.9. Combinații complexe 934

15. **Grupa VI B** (Cr, Mo, W) 935
Caractere generale 935

15.1. Cromul 939
15.1.1. Istoric și stare naturală 939
15.1.2. Metode de obținere 940
15.1.3. Proprietăți 942
15.1.4. Întrebuințări 945
15.1.5. Combinațiile cromului 946
15.1.5.1. Compuși cu hidrogenul 948
15.1.5.2. Compuși cu oxigenul 949
15.1.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 954
15.1.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul, stibiul 955
15.1.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 956
15.1.5.6. Compuși cu borul 957
15.1.5.7. Halogenuri și pseudohalogenuri 958
15.1.5.8. Săruri ale oxoacizilor 960
15.1.5.9. Combinații complexe 961

15.2. Molibdenul 962
15.2.1. Istoric și stare naturală 962
15.2.2. Metode de obținere 963
15.2.3. Proprietăți 964
15.2.4. Întrebuințări 967
15.2.5. Combinațiile molibdenului 969
15.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 970
15.2.5.2. Compuși cu oxigenul 971
15.2.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 979
15.2.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul 981
15.2.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 984
15.2.5.6. Compuși cu borul 986
15.2.5.7. Halogenuri și pseudohalogenuri 987
15.2.5.8. Săruri ale oxoacizilor 996
15.2.5.9. Combinații complexe 997

15.3. Wolframul 998
15.3.1. Istoric și stare naturală 998
15.3.2. Metode de obținere 999
15.3.3. Proprietăți 1001
15.3.4. Întrebuințări 1003
15.3.5. Combinațiile wolframului 1004

15.3.5.1. Compuși cu hidrogenul 1006
15.3.5.2. Compuși cu oxigenul 1007
15.3.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1011
15.3.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul 1013
15.3.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 1014
15.3.5.6. Compuși cu borul 1016
15.3.5.7. Halogenuri și pseudohalogenuri 1018
15.3.5.8. Săruri ale oxoacizilor 1025
15.3.5.9. Combinații complexe 1026

16. **Grupa VII B** (Mn, Tc, Re) 1027

Caractere generale 1027

16.1. Manganul 1031

16.1.1. Istoric și stare naturală 1031
16.1.2. Metode de obținere 1032
16.1.3. Proprietăți 1033
16.1.4. Întrebuințări 1035
16.1.5. Combinațiile manganului 1036

16.1.5.1. Compuși cu hidrogenul 1038
16.1.5.2. Compuși cu oxigenul 1038
16.1.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1041
16.1.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul 1043
16.1.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 1045
16.1.5.6. Compuși cu borul 1047
16.1.5.7. Halogenuri 1048
16.1.5.8. Săruri ale oxoacizilor 1051
16.1.5.9. Combinații complexe 1053

16.2. Tehnețiul 1053

16.2.1. Istoric și stare naturală 1053
16.2.2. Metode de obținere 1054
16.2.3. Proprietăți 1056
16.2.4. Întrebuințări 1056
16.2.5. Combinațiile tehnețiului 1057

16.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 1058
16.2.5.2. Compuși cu oxigenul 1058
16.2.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1059
16.2.5.4. Compuși cu azotul și fosforul 1060
16.2.5.5 Compuși cu carbonul și siliciul 1060
16.2.5.6 Compuși cu borul 1060
16.2.5.7. Halogenuri și pseudohalogenuri 1061
16.2.5.8. Combinații complexe 1062

16.3. Reniul 1063

16.3.1. Istoric și stare naturală 1063
16.3.2. Metode de obținere 1064
16.3.3. Proprietăți 1065
16.3.4. Întrebuințări 1066
16.3.5. Combinațiile reniului 1067

16.3.5.1. Compuși cu hidrogenul 1069
16.3.5.2. Compuși cu oxigenul 1070
16.3.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1076
16.3.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul 1077
16.3.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 1078
16.3.5.6. Compuși cu borul 1079
16.3.5.7. Halogenuri și pseudohalogenuri 1079
16.3.5.8. Săruri ale oxoacizilor 1088
16.3.5.9. Combinații complexe 1089

17. **Grupa VIII** (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) 1092
Caractere generale 1092
17.1. Triada fierului 1093
17.1.1. Fierul 1094
17.1.1.1. Istoric și stare naturală 1094
17.1.1.2. Metode de obținere 1095
17.1.1.3. Proprietăți fizice, chimice și fiziologice 1099
17.1.1.4. Combinațiile fierului 1101
17.1.1.4.1. Compuși cu hidrogenul 1101
17.1.1.4.2. Compuși cu oxigenul 1102
17.1.1.4.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1106
17.1.1.4.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul, antimoniul 1107
17.1.1.4.5. Compuși cu carbonul și siliciul 1110
17.1.1.4.6. Compuși cu borul 1113
17.1.1.4.7. Halogenuri 1114
17.1.1.4.8. Săruri ale oxoacizilor 1117
17.1.1.4.9. Combinații complexe 1119
17.1.2. Cobaltul 1120
17.1.2.1. Istoric și stare naturală 1120
17.1.2.2. Metode de obținere 1121
17.1.2.3. Proprietăți fizice și chimice 1124
17.1.2.4. Întrebuințări 1125
17.1.2.5. Combinațiile cobaltului 1126
17.1.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 1126
17.1.2.5.2. Compuși cu oxigenul 1126
17.1.2.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1128
17.1.2.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul, stibiul 1129
17.1.2.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 1133
17.1.2.5.6. Compuși cu borul 1134
17.1.2.5.7. Halogenuri 1134
17.1.2.5.8. Săruri ale oxoacizilor 1138
17.1.2.5.9. Combinații complexe 1140
17.1.3. Nichelul 1142
17.1.3.1. Istoric și stare naturală 1142
17.1.3.2. Metode de obținere 1143
17.1.3.3. Proprietăți fizice și chimice 1149
17.1.3.4. Întrebuințări 1151
17.1.3.5. Combinațiile nichelului 1152
17.1.3.5.1. Compuși cu hidrogenul 1152
17.1.3.5.2. Compuși cu oxigenul 1154
17.1.3.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1157
17.1.3.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul, stibiul 1162
17.1.3.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 1167
17.1.3.5.6. Compuși cu borul 1169
17.1.3.5.7. Halogenuri 1170
17.1.3.5.8. Săruri ale oxoacizilor 1174
17.1.3.5.9. Combinații complexe 1176
17.2. Metale platinice 1179
17.2.1. Istoric și stare naturală 1179
17.2.2. Metode de obținere 1180
17.2.3. Proprietăți 1182
17.2.4. Întrebuințări 1185
17.2.5. Combinațiile metalelor platinice 1187
17.2.5.1. Compuși cu hidrogenul 1191
17.2.5.2. Compuși cu oxigenul 1195

17.2.5.3. Compuși cu sulful, seleniul, telurul 1199
17.2.5.4. Compuși cu azotul, fosforul, arsenul 1201
17.2.5.5. Compuși cu carbonul și siliciul 1204
17.2.5.6. Compuși cu borul 1208
17.2.5.7. Halogenuri și oxohalogenuri 1210
17.2.5.8. Săruri ale oxoacizilor 1220
17.2.5.9. Combinații complexe 1222

LISTA DE PRESCURTĂRI

acacH — acetilacetonă (2,4-pentandiona)
acac — anionul acetilacetonei
acacen — $(CH_3C(O^-)CHC(CH_3) = NCH_2^-)_2$
aminopy — aminopiridină
an — anilina
aren — arene
bdt — anionul benzenditiolului
bpy (dpy) — 2,2'-bipiridil (2,2'-bipiridină)
bzac — anionul benzoilacetonei
Cot — ciclooctotetraena
dmpe — $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$
dtc — dietilditiocarbamat
dien — dietilentetramina
diarsină — $Ph_2AsCH = CHAsPh_2$
DMF — dimetilformamidă
DMSO — dimetilsulfoxid
DH — anionul dimetilglioximei (2,3-butandiondioximei)
EDTA — anionul acidului etilendiamintetraacetic
en — etilendiamină
Et_4 dien — 1, 1, 7, 7-tetraetildietilentriamină
hfac — hexafluoroacetonă
HIBUT — acidul hidroxiizobutiric
IDA — acidul iminodiacetic
i-quin — izochinolină
LCAO — combinare liniară a orbitalelor atomice
mnt — anionul maleonitrilditiolului
MIDA — acidul metiliminodiacetic
N-Meen — N-metiletilendiamină
NTA — anionul acidului nitrilotriacetic
OA — orbitală atomică (orbitale atomice)
OM — orbitală moleculară (orbitale moleculare)
phen — 1, 10 — fenantrolina
pn — propilendiamina
P-P — $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
py — piridină
TCC — teoria cîmpului cristalin
TOM — teoria orbitalelor moleculare
TCL — teoria cîmpului liganzilor
THF — tetrahidrofuran
tfac — trifluoroacetilacetona
told — toluidină
trien — trietilentetramină
trpy — tripiridil
tetren — tetraetilenpentamina
tio — tiouree
tdt — anionul toluen-3, 4-ditiolului

1

PROPRIETĂŢI FIZICE ALE METALELOR

Noţiunea de caracter metalic este strîns legată de un număr mare de proprietăţi cum sînt: luciul metalic, opacitatea, conductivitatea termică şi electrică, elasticitatea, plasticitatea etc.

În studiul metalelor se ţine seama de *proprietăţi intrinsece*, unele din ele devenind *proprietăţi de utilizare*, în numeroase cazuri practice. De exemplu, puterea de reflexie, proprietate esenţial intrinsecă, devine o proprietate de utilizare cînd metalul este aplicat la obţinerea reflectoarelor. Pe de altă parte, proprietăţile intrinsece ale metalelor pot fi independente de structură, pe cînd altele sînt dependente; sînt independente de structura metalului acele proprietăţi care sînt determinate de natura atomilor şi de reţeaua cristalină. În tabelul 1.1 alăturat se indică principalele proprietăţi intrinsece ale metalelor.

Tabelul 1.1

Proprietăţile metalelor

Proprietăţi	Independente de structură	Dependente de structură
Mecanice	Densitate, modul de elasticitate	Rezistenţa la tracţiune, plasticitate
Termice	Dilatare termică, temperatură de topire, conductivitate termică, căldură specifică, emisia electronilor	
Electrice	Rezistivitatea (metale), proprietăţi termo-electrice	Rezistivitatea (semiconductori şi metale la temperaturi joase)
Magnetice	Proprietăţi paramagnetice şi diamagnetice	Proprietăţi feromagnetice
Optice	Puterea de reflexie	
Nucleare	Absorbţia	

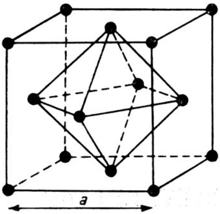


Fig. 1.1. Reţea cubică cu feţe centrate.

Între proprietăţile de utilizare mai semnalăm ductibilitatea, tenacitatea, rezistenţa la uzură, rezistenţa la rupere, rezistenţa la coroziune, rezistenţa la deformare, duritatea care exprimă rezistenţa la deformarea plastică etc.

Metalele, reprezintă agregate policristaline, care au ca particule componente atomi, între care se mişcă electronii de valenţă formînd benzi de energie; între atomi se stabilesc legături metalice. Majoritatea metalelor cristalizează în reţea cubică cu feţe centrate, în reţea hexagonal compactă şi în reţea cubică centrată în spaţiu. Un număr foarte redus de metale cristalizează în reţea rombică, în reţea romboedrică hexagonală, în reţea de tip diamant şi în reţea monoclinică.

Reţeaua cubică cu feţe centrate este reprezentată în fig. 1.1.

Cele 8 colţuri şi mijloacele celor 6 feţe sînt ocupate de atomii aceluiaş metal. Această aranjare reprezintă ocuparea volumului la maximum (74, 05%). Tipul reţelei cubice cu feţe centrate este caracterizat prin numărul de coordinaţie 12. În această reţea, fiecare atom din colţul unui cub aparţine la 8 celule elementare şi fiecare atom din centrul unei feţe de cub aparţine la două celule elementare.

Numărul atomilor care aparţin celulei elementare din reţeaua cubică cu feţe centrate este patru şi se stabileşte după relaţia: $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$ atomi. Succesiunea straturilor de atomi este următoarea: atomii din stratul 4 se suprapun celor din stratul 1 şi cei din stratul 5 celor din stratul 2. Atomii stratului 2 se găsesc în golurile stratului 1 şi atomii stratului 3 sînt aranjaţi în golurile stratului 2, dar fără să se suprapună peste atomii stratului 1 sau 2.

Constanta reţelei cubice cu feţe centrate notată prin d, reprezintă jumătatea laturii cubului, notată cu a, deci: $d = a/2$.

Metalele care cristalizează în această reţea au multiple posibilităţi de glisare şi tendinţă de deformare plastică (γ-Fe, Cu, Ni, Al...).

Reţeaua cubică centrată (reţea cubică centrată intern) (fig. 1.2). În această reţea, fiecare atom are 8 vecini la egală distanţă şi alţi 6 care sînt plasaţi în colţurile unui octaedru, mai departe cu 15% faţă de atomul central. Această reţea este mai puţin compactă şi are numărul de coordinaţie 14.

Atomul din centrul cubului aparţine unei celule elementare şi fiecare din cei 8 atomi din colţurile cubului aparţin la 8 celule elementare. Numărul de atomi care aparţin celulei elementare este doi şi se calculează astfel: $(8 \times 1/8) + 1 = 2$ atomi. Distanţa interatomică este $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. Între metalele obişnuite, α-Fe, Cr, V, Mo... cristalizează în reţea cubică centrată.

Reţeaua hexagonal compactă, la fel cu reţeaua cubică cu feţe centrate prezintă o repartiţie densă a atomilor (fig. 1.3). Fiecare atom este înconjurat la distanţă egală de 12 atomi (şase în acelaş plan, de 3 atomi în plan superior

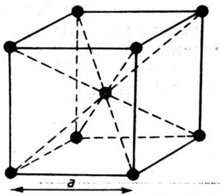


Fig. 1.2. Reţea cubică centrată.

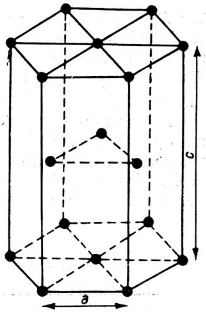


Fig. 1.3. Reţea hexagonal compactă.

şi 3 atomi în plan inferior. Celula elementară reprezintă o prismă cu baza un hexagon. Distanţa interatomică este de: $\sqrt{\frac{a^2}{3}} + \sqrt{\frac{c^2}{4}}$ unde: $c/a = 1{,}633$.

Numărul atomilor care aparţin unei celule elementare din reţeaua hexagonal compactă este doi şi se stabileşte astfel: $(12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3) \cdot 1/3 = 2$ atomi. Succesiunea straturilor este următoarea: atomii stratului 2 sînt aranjaţi în golurile stratului 1, atomii stratului 3 în golurile stratului 2 şi se suprapun atomilor din stratul 1 şi atomii stratului 4 aflaţi în golurile stratului 3 se suprapun atomilor din stratul 2. În acest sistem cristalizează Mg, Zn, Cd, α-Co... (tabelul 1.2).

Tabelul 1.2

Structura cristalină a unor metale

Tip de reţea	Metalul	Parametri în Å la (25°C)			Distanţa interatomică în Å	Număr de coordinaţie
		a	*c*	*c/a*		
Cub cu feţe centrate	Ni	3,517	—	—	2,487	12
	β-Co	3,545	—	—	2,507	12
	γ-Fe	3,564	—	—	2,520	12
	Cu	3,608	—	—	2,551	12
	Pt	3,916	—	—	2,745	12
	Al	4,041	—	—	2,858	12
	Au	4,070	—	—	2,878	12
	Ag	4,078	—	—	2,883	12
	Pb	4,939	—	—	3,493	12
Cubică centrat	α-Fe	2,861	—	—	2,477	8
	Cr	2,878	—	—	2,493	8
	V	3,034	—	—	2,627	8
	Mo	3,140	—	—	2,719	8
Hexagonal compactă	Be	2,281	3,577	1,568	2,221—2,281	(14)
	α-Co	2,507	4,072	1,624	2,499—2,507	(14)
	Zn	2,659	4,937	1,856	2,659—2,907	(14)
	Ti	2,953	4,729	1,601	2,915—2,953	(14)
	Cd	2,973	5,607	1,886	2,973—3,287	(14)
	Mg	3,203	5,200	1,624	3,190—3,203	(14)

Metalele se caracterizează printr-o conductivitate electrică şi termică ridicată şi deci, un mare număr de electroni din metal trebuie să fie liberi să se mişte (de obicei unu sau doi electroni de fiecare atom). Electronii liberi capabili să se mişte se numesc electroni de conducţie.

Electronii de valenţă din benzile de energie pot explica şi alte proprietăţi fizice: ca urmare a faptului că aceşti electroni absorb energia luminoasă (care măreşte energia cinetică) metalele sînt opace; proprietăţile magnetice ale metalelor etc. La o analiză a valorilor rezistenţei specifice pentru o serie de materiale foarte variate, se constată că acestea se pot clasifica în metale şi aliaje, semiconductori şi respectiv izolatori (tabelul 1.3).

Tabelul 1.3

Rezistenţa specifică ale unor materiale

Substanţe		Rezistenţa specifică la 20°C (ohm · m)	Coeficient de temperatură (°C)$^{-1}$
Metale	argint	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	cupru	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
	aluminiu	$2,83 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
	platina	$10 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Aliaje	constantan	$44,2 \cdot 1\text{-}0^{8}$	$\sim 10^{-6}$
	manganin	$44 \cdot 1\text{-}0^{8}$	$\sim 10^{-6}$
Semiconductor	siliciu	$\sim 10^{-1}$	—
Izolatori	plăci de sticlă	$2 \cdot 10^{11}$	—
	sulf	$\sim 10^{15}$	—
	cuarţ	$> 5 \cdot 10^{16}$	—

Rezistivitatea electrică a tuturor metalelor este independentă de densitatea de curent şi creşte odată cu creşterea temperaturii; rezistivitatea majorităţii metalelor este dominată la temperatura camerii de ciocnirile electronilor de conducţie cu fotonii reţelei, iar la temperatura heliului lichid (4 K) de ciocnirile cu atomii de impurităţi şi cu imperfecţiunile mecanice ale reţelei. O explicaţie simplă a rezistivităţii metalelor a fost dată încă din anul 1900 de *Drude*, bazată pe teoria clasică a metalelor. Se admitea că electronii liberi într-un metal pot să se mişte în tot volumul metalului, asemănător moleculelor unui gaz perfect, într-un vas închis.

În absenţa unui cîmp electric, electronii se mişcă dezordonat, ciocnindu-se din cînd în cînd cu ionii pozitivi care sînt ficşi în reţeaua metalică. Cînd se aplică metalului un cîmp electric E, electronii sînt acceleraţi în direcţia cîmpului şi capătă o viteză de dislocare medie V, paralelă la E.

Raportul V/E este cunoscut sub numele de mobilitate şi reprezintă viteza de deplasare în întreg cîmpul. Se presupune totuşi că viteza de deplasare este foarte mică comparativ cu vitezele termale obişnuite, aşa că într-o primă aproximare cele două aspecte pot fi tratate independent.

Într-un timp t, viteza suplimentară dată unui electron în direcţia cîmpului electric va fi $Et(e/m)$ şi viteza de deplasare medie V în acest timp va fi:

$$1/2Et(e/m) = 1/2E(l/c)\,(e/m)$$

unde: l este drumul liber sau distanţa medie între două ciocniri succesive;
t — timpul mediu dintre ciocniri;
c — viteza termică a electronilor.

Densitatea curentului este:

$$j = neV = \frac{1}{2}\,n(e^2/m)\,(l/c)\,E \qquad (1.1)$$

şi conductivitatea specifică este:

$$\sigma = \frac{1}{2}\,n(e^2/m)\,(l/c) \qquad (1.2)$$

Teoria lui Drude nu dă evaluarea directă a raportului (l/c) care reprezintă timpul dintre ciocniri, totuşi trebuie să fie de ordinul 10^{-14} sec., la temperatura camerii pentru a explica valorile observate ale conductivităţii. Deoarece metalele sînt mai buni conductori de căldură decît izolatorii electrici, se admite că conductivitatea termică într-un metal este provocată de asemenea de prezenţa electronilor liberi. Dacă se aplică teoria cinetică a gazelor, conductivitatea termică a unui gaz de electroni într-un conductor va fi:

$$K = \frac{1}{3}\,ncl(\mathrm{d}W/\mathrm{d}T) \qquad (1.3)$$

unde: W reprezintă energia cinetică medie a unui electron.

În teoria clasică trebuie să fie $3/2\ kT$; unde k este constanta lui Boltzmann şi apoi:

$$\mathrm{d}W/\mathrm{d}T = \frac{3}{2}\,k$$

Astfel că pentru metale la temperaturi nu prea joase, raportul dintre conductivitatea termică şi conductivitatea electrică este direct proporţional cu temperatura, valoarea constantei de proporţionalitate fiind independentă de natura metalului, ceea ce reprezintă legea Wiedemann-Franz.

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{mc^2k}{e^2} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T \qquad (1.4)$$

Valorile numerice pentru $(K/\sigma T)$ din relaţia de mai sus sînt în concordanţă cu valorile experimentale pentru cupru, argint şi aur.

Valorile experimentale ale lui K şi σ, precum şi variaţia lor cu temperatura însă nu sînt în concordanţă cu teoria lui *Drude*. Din ecuaţia (1.2) dacă l este fix, σ va varia ca $T^{-1/2}$ deoarece variază viteza medie c a electronilor. Similar, K va varia ca $T^{1/2}$. În practică, la temperatura obişnuită K a fost găsit constant şi σ variază în linii mari ca $T^{1/2}$. La temperaturi joase σ

variază însă mai rapid. De asemenea conductivitatea termică variază la temperaturi joase, dar în mod diferit, aşa că $(K/\sigma T)$ nu este constant.

Problema care a ridicat cea mai mare dificultate în elaborarea iniţială a teoriei electronice a metalelor priveşte capacitatea calorică a electronilor de conducţie. Mecanica clasică prezice că o particulă punctuală liberă trebuie să aibă o capacitate calorică egală cu $3/2\ k_B$, unde k_B este constanta lui *Boltzmann*. Dacă N atomi dau fiecare un electron de valenţă în gazul de electroni şi electronii se pot mişca liberi, atunci contribuţia electronică la capacitatea calorică ar trebui să fie $3/2\ Nk_B$. Dar experimental, contribuţia electronică la temperatura camerii nu este mai mare decît 0,01 din această valoare, deci este cu mult mai mică decît $3/2\ \mathrm{Nk}_B$. Pe de altă parte, căldurile specifice ale metalelor sînt mult diferite de acele ale izolatorilor, la temperatura ordinară, fiind mai mare decît a izolatorilor, ceea ce reprezintă una din principalele obiecţiuni adusă teoriei lui Drude.

S-a pus întrebarea firească cum pot participa electronii la procesele de conducţie electrică ca şi cum ar fi liberi şi totuşi nu contribuie la capacitatea calorică? La această problemă s-a răspuns după descoperirea principiului de excluziune al lui *Pauli* şi a funcţiei de distribuţie *Fermi*.

Se ştie că pe baza modelului electronului liber, conducţia electronilor se limitează la volumul metalului, dar sînt liberi să se mişte în interiorul acestui volum ca şi moleculele de gaz într-o cutie. În mecanica cuantică, nu fiecare valoare a energiei este permisă şi distribuţia continuă a energiilor este înlocuită de un set discret a nivelelor de energie permise, formîndu-se benzi de energie. La o temperatură dată distribuţia energiei poate fi găsită numai folosind statistica *Fermi-Dirac*, statistica cuantică care ia în considerare principiul excluziunii al lui Pauli.

1.1. CONDUCTORI ŞI IZOLATORI

În teoriile clasice faptul că unele solide sînt conductori de electricitate, iar altele izolatoare se explică admiţînd că în izolatori toţi electronii ce aparţin fiecărui atom sînt strîns legaţi de atomi, iar în conductori unii dintre electronii exteriori se desprind de atomul care aparţine şi pot să se mişte liber prin întreg volumul solidului.

În teoria benzilor de energie nu se face o astfel de deosebire între electronii *liberi* şi cei *legaţi*. Funcţia de undă a electronilor se întinde în întreg volumul solidului, prin stări de energie joasă (corespunzînd la electronii interiori ai unui singur atom), avînd densitatea maximă în apropierea fiecărui nucleu.

Atunci cum poate explica teoria benzilor apariţia atît a izolatorilor, cît şi a conductorilor?

La temperatura de zero absolut, electronii în solid au energia cea mai mică posibilă, conform principiului de excluziune al lui Pauli şi ei umplu benzile de energie de jos în sus. Banda de energie joasă este complet ocupată, dar nivelul cel mai ocupat poate să apară în mijlocul unei benzi permise.

Dacă se aplică un cîmp electric şi electronii se pot deplasa în direcţia cîmpului, ei capătă energie suplimentară de la cîmp; ca acest lucru să fie posibil, electronii trebuie să sufere tranziţii pe nivele energetice mai ridicate, lucru posibil numai dacă nivelul de energie adiacent nu este ocupat. Astfel, dacă maximul distribuţiei *Fermi* are loc în mijlocul benzii, conducţia este posibilă.

Dacă banda este complet ocupată, un electron trebuie să primească suficientă energie de la cîmpul aplicat, pentru a ajunge, în mişcarea sa de deplasare, în banda superioară următoare. Aceasta necesită un cîmp electric enorm şi pentru cazul intensităţilor de cîmp obişnuite, substanţa solidă se comportă ca un izolator. Privit din acest punct de vedere, se observă imediat că metalele alcaline sînt buni conductori deoarece atomii lor au numai un electron de valenţă (*s*), în timp ce banda de energie în metalul solid, ce corespunde la această stare atomică cere doi electroni pe atom pentru a fi completă. Elementele alcalino-pămîntoase (s^2) avînd doi electroni de valenţă s-ar putea presupune că banda este plină şi că s-ar comporta ca izolatori. De fapt aceste metale sînt conductori buni, deoarece benzile de energie ce corespund stărilor *s* şi *p* în atom sînt atît de largi în solid încît se suprapun apreciabil.

Starea de energie cea mai scăzută este astfel încît, electronii umplu parţial banda *s* şi *p*, iar conducţia este posibilă.

La elementele tranziţionale situaţia este ceva mai complicată datorită benzilor de conducţie corespunzînd electronilor *d* şi *s*. La cupru banda 3*d* este complet ocupată şi există un electron pe atom în banda 4*s*, ceea ce îl face bun conductor. În cazul fierului, nichelului şi cobaltului, banda 3*d* nu este complet ocupată, este o bandă îngustă, deoarece electronii *d* au o funcţie de undă care nu se întinde la fel de mult, ca funcţia de undă a electronilor *s*, iar interacţia cu electronii *d* ai atomilor adiacenţi este mai mică decît interacţia dintre electronii *s*. Banda îngustă 3*d* este acoperită de banda largă 4*s*, iar banda 3*d* (care poate să conţină 10 electroni pe atom) dă o valoare excepţional de mare pentru ($\mathrm{d}n/\mathrm{d}W$) cum se vede din figura (fig. 1.4)

Aceasta ţinînd seama şi de valoarea excepţional de mare a căldurii specifice electronice pentru elementele tranziţionale, căldură specifică care depinde la valoarea ($\mathrm{d}n/\mathrm{dW}$) în măsura în care banda este plină la zero grade Kelvin. Metalele de tranziţii din seria 4*d* şi respectiv 5*d*, care au orbitalii *d* incompleţi, participă şi electronii 5*s* şi respectiv 6*s* în benzile de conducţie, sînt conductori la fel de buni ca argint şi cupru.

Am văzut că fizica clasică nu ne permitea să interpretăm variaţia rezistivităţii metalelor şi anume, proporţional cu temperatura absolută, pentru temperatura normală şi mai mari, dar la temperaturi joase rezistenţa scade puternic sub va-

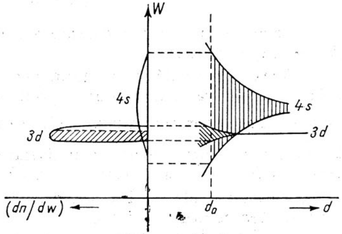


Fig. 1.4. Benzile de energie ale nichelului.

loarea dată de această lege. De asemenea nu se putea calcula liberul parcurs mediu l din relaţia (1.2):

$$\sigma = ne^2 l / mc$$

în care: n este numărul de electroni pe unitatea de volum;

c — viteza medie a electronilor. Această definiţie, pentru l, diferă cu 1/2 faţă de aceea anterioară.

Orice tratare teoretică a acestei probleme se face pe baza mecanicii ondulatorie. *Houston* a arătat că drumul liber parcurs al unui electron, într-o reţea perfect regulată trebuie să fie infinit. Dacă un electron se află într-o stare de energie permisă, aceasta fiind o stare staţionară şi în absenţa perturbaţiilor, electronul rămîne un timp indefinit în acea stare fixă de energie şi deci are o viteză constantă. Metalele reale nu au reţea perfectă din două motive:

a) reţeaua conţine atomi străini (impurităţi) sau defecte;

b) atomii sînt deviaţi faţă de poziţia lor medie, datorită oscilaţiilor reţelei.

Fiecare din aceste imperfecţiuni produce difuzia undelor electronice în acelaş mod, în care un cristal cu defecte difuzează lumina, în timp ce un cristal perfect nu o difuzează. Un aliaj este un exemplu de o reţea dezordonată şi este de aşteptat din acest motiv ca rezistenţa să fie mai mare decît aceea a unui metal pur. Difuzia în acest caz trebuie să fie independentă de temperatură, dînd naştere la o rezistenţă constantă caracteristică aliajului. Deoarece *undele Debye* ale reţelei dispar la temperaturi joase, era de aşteptat să dispară difuzia şi deci, conductivitatea să crească rapid în apropiere de zero absolut.

În adevăr, conductivitatea atinge un maxim care depinde de tratamentul la care a fost supus eşantionul (cînd se reduc defectele de reţea). Astfel, în general, cu cît este mai pur eşantionul cu atît este mai mare conductivitatea limită, dovedindu-se că impurităţile sînt cauza difuziei.

O formulă semi-empirică dată de *Gruneisen* permite calcularea variaţiei rezistenţei pentru multe metale pure:

$$\frac{\rho}{T} = A\left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^5\,dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \tag{1.5}$$

unde: A şi θ sînt constante alese pentru concordanţă cît mai bună cu datele experimentale.

Această formulă dă variaţia pentru (ρ/T) cu temperatura, foarte asemănătoare cu variaţia căldurii specifice a reţelei solidului (conform teoriei Debye). La temperaturi ridicate (ρ/T) se apropie de valoarea constantă $\frac{1}{4}(A/\theta)$, iar la temperaturi scăzute rezistivitatea variază cu 125 $AT(T/\theta)^4$; ultima relaţie a fost dedusă teoretic de *Bloch*.

Rezistenţa electrică a fost măsurată, pentru multe metale, pe domenii largi de temperatură. În tabelul 1.4 se constată o bună concordanţă între valorile găsite de Gruneisen şi cele experimentale.

La temperatura normală *conductivitatea termică* K pentru majoritatea metalelor este practic independentă de temperatură, în timp ce la temperaturi scăzute K creşte. Pentru multe metale pure (aproape toate) variaţia lui K poate fi reprezentată prin formula:

$$1/K = \alpha T^2 + \beta/T \qquad (1.6)$$

Cei doi termeni ai rezistivităţii 1/K apar datorită difuziei electronilor provocată de impurităţi şi defecte. Pentru un metal de puritate ideală şi cu reţea perfectă $\beta = 0$. Faptul că rezistivitatea termică a unui metal pur trebuie să varieze cu T^2, la temperaturi scăzute, aceasta este în concordanţă cu teoria.

Tabelul 1.4

Raportul rezistenţei la T°K faţă de *273,2*°K pentru Na pur

T°K	Raport calculat	Raport observat
273,20	1,0000	1,0000
90,00	0,2600	0,2420
20,40	0,00327	0,00320
15,95	0,00100	0,00098
11,05	0,00015	0,00017
8,10	0,00004	0,00005
4,2	0,00000	0,00000

Variaţia rezistivităţii electrice şi termice, foarte diferită cu temperatura, pentru temperaturi joase dovedeşte că nu este satisfăcută legea *Wiedemann-Franz*. Această lege stabileşte că mărimea $L = (K/\sigma T)$ trebuie să fie o constantă universală pentru toate metalele. Constanta L este cunoscută sub numele *numărul lui Lorentz* şi pe baza electronilor liberi trebuie să aibă valoarea:

$$L_0 = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} = 2{,}45 \times 10^{-8}\ \text{W. ohm. grad}^{-2}. \qquad (1.7)$$

unde k este constanta lui *Boltzmann* şi e sarcina electronului.

În deducerea acestei formule se presupune că difuzia electronilor afectează în egală măsură transferul de electricitate şi căldură. Deci, se admite că liberul parcurs este acelaşi în ambele procese; valoarea observată L este apropiată de L_0 pentru majoritatea metalelor la temperatura normală. La temperaturi scăzute L scade, trece printr-un minim şi creşte apoi către L_0 în regiunea în care difuzia tuturor electronilor se datoreşte impurităţilor. În figura următoare se indică variaţia L pentru cupru (fig. 1.5).

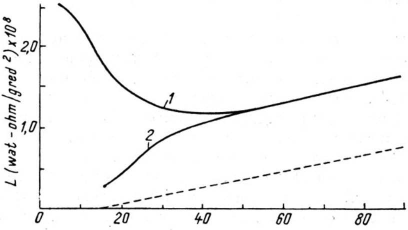


Fig. 1.5. Numărul Lorenz pentru cupru:
1 — curba experimentală; *2* — curba experimentală pentru cupru de puritate ideală

Rezistenţa electrică, pentru cupru de puritate ideală se poate afla scăzînd rezistenţa reziduală observată la temperaturi joase; rezistivitatea termică este dată de primul termen din ecuaţia (1.6). Din aceste două mărimi se află *numărul lui Lorenz* (*L*) pentru metalul de puritate ideală (vezi curba 2).

Fenomenul de superconductivitate este corelat cu rezistenţa electrică la temperaturi scăzute. Pentru o serie de metale rezistenţa scade la zero sub o anumită temperatură caracteristică fiecărui metal.

Efectul Hall descoperit în 1879 constă în apariţia unei diferenţe de potenţial în urma faptului că un bloc de metal în care este o *densitate de curent* $\vec{j}$ paralelă cu axa y, se află într-un cîmp magnetic $\vec{B}$ paralel cu axa z. Inducţia magnetică $\vec{B}$ exercită o forţă asupra particulelor încărcate care transportă curentul, deplasîndu-le în direcţia axei x. Se creează o densitate de sarcină neuniformă care dă naştere la un cîmp electric în direcţia axei x.

La echilibru, forţa datorită acestui cîmp trebuie să echilibreze forţa datorită cîmpului magnetic

$$\vec{F} = \mathrm{e}\vec{E} + \mathrm{e}\vec{V}\times\vec{B} = 0 \tag{1.7}$$

Dacă se poate identifica $\vec{V}$ cu viteza de deplasare a particulelor încărcate atunci $\vec{j} = n\mathrm{e}\vec{V}$ unde n este numărul de particule de sarcină e pe unitatea de volum. Avem deci

$$\vec{E} = -\vec{V}\times\vec{B} = -(\vec{j}\times\vec{B})/(n\mathrm{e}) = -\mathrm{R}(\vec{j}\times\vec{B})$$

unde: R este coeficientul *Hall* şi reprezintă raportul dintre cîmpul electric şi produsul dintre curent şi inducţia $\vec{B}$. Mărimea sa este:

$$\mathrm{R} = 1/n\mathrm{e} \tag{1.8}$$

si este de aşteptat să fie negativ pentru electronii liberi de sarcină -e.

O analiză completă a efectului pe baza distribuţiei *Fermi-Dirac* confirmă rezultatul dedus pe baza analizei simple de mai sus, cu toate că teoria clasică pe baza distribuţiei de energie *Maxwell-Boltzmann* duce la o expresie pentru R mai mare cu un factor $3\pi/8$.

O comparaţie a valorii observate R pentru diferite metale şi semiconductori cu valorile calculate pe baza ecuaţiei (1.8) admiţînd un electron de conducţie pe atom. Potrivirea este bună pentru metalele monovalente. La alte metale, ca alcalino-pămîntoase, R s-a găsit că are semn pozitiv în loc de negativ. Acest rezultat neaşteptat sugerează că curentul este transportat de sarcini pozitive în loc de negative, lucru ce necesită o discuţie.

Un electron poate să-şi schimbe starea de mişcare doar sărind pe un nivel de energie vacant. Cînd o bandă permisă de energie este aproape completată cu electroni, există foarte puţine astfel de nivele vacante la dispoziţie şi este convenabil a se considera aceste nivele ca *goluri* în banda complet ocupată. Cînd un electron părăseşte un nivel de energie şi intră într-un nivel vacant, efectul se poate descrie ca o deplasare a „golului" de la ultimul nivel la primul. Cînd circulă un curent în direcţia x pozitivă, o parte din electroni

trebuie să sară pe nivele, formal neocupate, asociate valorii negative a vitezei V_x și astfel dau un curent pozitiv datorită sarcinii lor negative. Este acelaș lucru ca și cum s-ar transforma un număr de *goluri* nivelului inițial, asociat cu valoarea pozitivă a lui V_x. Dacă se privesc golurile acestea ca avînd o sarcină pozitivă (ele corespund la „lipsa" sarcinii negative care ar umple banda), ele dau un curent în aceeași direcție căci $j_x = neV_x$. Efectul este asemănător cu acel ce apare la o coadă la un magazin cînd înaintează o persoană. Persoana din spate se deplasează în locul vacant, persoana următoare ocupă locul vacant și așa mai departe. Pentru un observator locul vacant se deplasează spre spate prin mișcarea indivizilor spre casă. Impulsul pe care îl au este către casă, dar golul are o viteză în direcția opusă. Dacă se asociază impulsul cu mișcarea golului trebuie să i se asocieze o „masă" negativă. Acesta este motivul că masa efectivă m^x este negativă în apropierea vîrfului-benzii. Astfel în cazul electronului, golul în bandă trebuie să se considere ca purtînd o sarcină pozitivă și o masă negativă, lucru ce dă același semn pentru e/m.

Din experiențe se găsește că e/m este negativ după cum este de așteptat din faptul că curentul se datorește mișcării electronilor iar „golurile pozitive" reprezintă mai mult un concept convenabil în discutarea acestei mișcări pentru o bandă aproape completă. Este necesară oarecare atenție în folosirea masei negative; se obține semnul corect al curentului admițînd că se datorește golurilor pozitive avînd viteză pozitivă în loc de negativă.

Efectul *Hall* este important deoarece semnul său arată că este vorba de electroni sau de goluri pozitive, iar mărimea sa dă numărul de purtători n pe unitatea de volum. Aceste rezultate nu se pot obține numai din conductivitate dar prin măsurători combinate de conductivitate și efect Hall se poate obține atît ne, cît și mobilitatea u, căci $\sigma = neu$. Aceasta este mai ales important la semiconductori.

1.2. SEMICONDUCTORI

Cu toate că o substanță cu o bandă de energie complet plină este un izolator la zero grade Kelvin, la alte temperaturi cîțiva electroni vor fi excitați în banda următoare neocupată. Aceasta dă o mică conductivitate electrică a cărei mărime depinde puternic de temperatură și de lărgimea interspațiului dintre banda plină și cea goală. Dacă interspațiul nu este de mai mult de 1 eV (echivalent cu $kT \simeq 12000$ K) există o conductivitaate măsurabilă la temperatura normală. Aceasta se observă la siliciu pur, germaniu, sulfură de plumb, telurura de plumb și alte substanțe.

Conductivitatea este mică deoarece este de așteptat că numărul electronilor excitați în banda de conducție este proporțional cu $e^{-Wg/kT}$ unde: Wg este lărgimea interspațiului de energie, iar Wg/kT este mare pentru temperatura normală. Calculele arată că numărul de electroni excitați variază ca

$$n = AT^{3/2}\, e^{-Wg/2kT} \tag{1.9}$$

cu un număr egal de goluri în banda care a fost plină la zero grade Kelvin. Atît electronii, cît şi golurile contribuie la conductivitatea astfel că:

$$\sigma = n_1 e u_1 + n_2 e u_2 \tag{1.10}$$

unde: indicele 1 este pentru electroni şi 2 pentru goluri.

Electronii se deplasează în direcţie opusă cîmpului dar V_1 se consideră ca număr pozitiv dacă nu se pune semn înaintea lui e. Nu este de aşteptat ca mobilităţile să varieze rapid la temperatura normală, astfel că cea mai mare parte a variaţiei de conductivitate observată provine din termenul exponenţial şi valori aproximative pentru *Wg* se pot obţine din măsurarea conductivităţii pe un domeniu întins de temperatură.

Efectul *Hall* se poate folosi în acest scop şi la prima vedere pare superior deoarece nu se bazează pe mobilitate. Totuşi dacă sînt prezenţi electroni şi goluri, contribuţia lor relativă la efectul Hall depinde de mobilităţile relative. Cînd numărul de electroni este egal cu al golurilor, semnul efectului Hall este negativ dacă mobilitatea electronilor este mai mare căci majoritatea curentului se datoreşte electronilor (semiconductorii menţionaţi mai sus au toţi mobilităţi mai mari pentru electroni decît pentru goluri). Dacă mobilitatea relativă este independentă de temperatură, efectul Hall dă o valoare acceptabilă pentru *Wg*. Valori tipice: siliciu 1,1 e*V*, germaniu 0,7 e*V*, PbS 1,2 e*V*, PbTe 0,63 e*V*. De observat că numărul mic de electroni de conducţie şi de goluri disponibile la temperatura normală explică mica conductivitate şi coeficienţii Hall mari. Creşterea exponenţială a lui *n* cu temperatura explică coeficientul de temperatură negativ a rezistivităţii pentru semiconductorii tipici.

Proprietăţile semiconductorilor sînt puternic modificate de prezenţa impurităţilor sau alte cauze de neregularităţi în reţeaua lor cristalină. Astfel de neregularităţi dacă nu există într-o concentraţie prea mare produc nivele discrete între structura de benzi ordinară. Aceasta deoarece nivelele se întind în bandă dacă funcţia de undă a unui atom de impurităţi se suprapune cu aceia a unui alt atom de impuritate identic. La mici concentraţii de impurităţi, atomii străini sînt atît de depărtaţi între ei încît suprapunerea este neglijabilă. Pot apare unele neregularităţi în reţeaua cristalină din care se vor menţiona două.

Dacă se încălzeşte oxid de zinc pur în vid sau în atmosferă de hidrogen, o parte din atomii de oxigen se evaporează şi sînt pierduţi rămînînd un exces de atomi de zinc. Aceşti atomi de zinc părăsesc poziţia pe care trebuia s-o ocupe în reţeaua cristalină şi se deplasează în poziţii interstiţiale, între ionii reţelei normale. Electronii exteriori ai atomilor de zinc sînt puternic influenţaţi de ionii vecini încărcaţi cu sarcină şi se mişcă pe orbite mari ce se întind pe mai multe distanţe interatomice. Electronul cel mai exterior se mişcă în potenţialul datorit unei sarcini pozitive nete, redus de polarizabilitatea ionului ce intervine. Într-o aproximaţie grosieră se poate lua $e/(\varepsilon\varepsilon_0 r)$ în loc de $e/(\varepsilon_0 r)$ unde ε este constanta dielectrică a substanţei.

În tratarea obişnuită Bohr sau a mecanicii ondulatorii pentru un atom de hidrogen ce se află într-un mediu de constantă dielectrică ε, se găseşte că raza orbitei creşte cu un factor ε iar distanţa nivelelor de energie este redusă cu factorul $1/\varepsilon^2$. Ionizarea atomului de zinc corespunde aici la excitarea unui

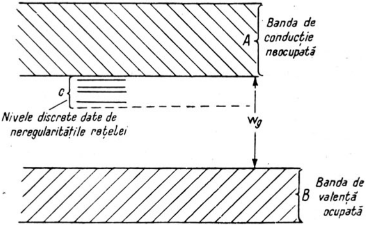


Fig. 1.6. Diagrama nivelelor energetice; aspectul nivelelor asociate cu neregularitățile rețelei.

electron într-o bandă de conducție goală a oxidului de zinc pur astfel că structura nivelelor de energie este aproximativ ca în fig. 1.6. Energia necesară ionizării unui atom de zinc interstițial este numai o fracțiune de volt astfel că chiar și la temperatura normală unii electroni vor fi excitați în banda de conducție pentru a da o conductivitate apreciabilă.

Acest oxid de zinc tratat termic este un semiconductor de *tipul n*. Nomenclatura *tip n* indică că curentul se datorește electronilor și nu golurilor. În acest caz, excitarea electronilor în banda de conducție nu ridică nici un gol deoarece electronii pleacă de pe nivele înguste și nu de pe benzi pline.

Elementele siliciu și germaniu sînt de un interes deosebit datorită folosirii lor în diode și triode. Aceste elemente aparțin grupei IV a tabloului periodic, ca și carbonul și cristalizează în structura diamantului, fiecare atom avînd patru vecini mai apropiați. Ei formează patru legături covalente cu acești vecini dînd cîte un electron pentru fiecare legătură cu spin compensat de acel al unui electron de la vecin. Acești electroni pot fi priviți ca fiind într-o *bandă de valență* plină deasupra căreia este un interspațiu pînă la banda următoare care este goală și formează o bandă de conducție posibilă.

Conductivitatea intrinsecă a acestor substanțe se datorește excitării termice a electronilor în această bandă goală. Dacă se introduce o impuritate din grupa V (de pildă fosfor) în siliciu, aceasta ocupă o poziție în care în mod normal se află un atom de siliciu. Deoarece există un electron de valență în plus, se furnizează numărul de electroni pentru cele patru legături și rămîne un electron în exces. Ca și în cazul atomului interstițial de zinc în oxidul de zinc, acest electron este slab legat de atomul de fosfor de care aparține și ocupă un „nivel donor de impuritate" ca în fig. 1.7. Acest nivel de siliciu este

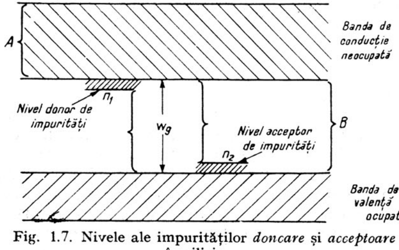


Fig. 1.7. Nivele ale impurităților *doncare* și *acceptoare* în siliciu.

cu numai 0,05 eV sub banda de conducţie şi astfel siliciul cu impurităţi din grupa V devine un semiconductor de *tip n*. În cazul unei impurităţi din grupa III (aluminiu) care are numai trei electroni de valenţă, una din legături rămîne fără electron şi apare un *gol pozitiv*.

Aceasta dă un nivel discret exact deasupra benzii de valenţă plină ca în fig. 1.7 şi necesită numai o mică energie (circa 0,08 eV) pentru un electron ce aparţine la o altă bandă ca să sară şi să ocupe vacanţa creind un gol pozitiv într-un atom de siliciu ce se poate deplasa la un alt atom de siliciu. În imaginea benzilor fig. 1.7, electronii sînt excitaţi în nivelul *acceptor de impuritate* provocînd goluri în banda de valenţă. Aceasta dă un semiconductor de *tip p* la care conductivitatea se datoreşte golurilor cum s-a verificat prin semnul efectului Hall. Posibilitatea de a produce materiale semiconductoare de *tip n* sau *p* prin adăugarea unei impurităţi adecvate este importantă în fabricarea diodelor şi triodelor cu cristal.

1.3. SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICĂ A METALELOR

Teoria clasică a electronilor liberi dă o explicaţie nesatisfăcătoare a susceptibilităţii paramagnetice a electronilor de conducţie. Un electron posedă un moment magnetic de un *magneton Bohr* (MB). Ne putem aştepta ca electronii de conducţie să aducă o contribuţie paramagnetică de tip *Curie* la magnetizarea metalului

$$M = \frac{N\mu_B}{k_B T} B \tag{1.11}$$

În loc de aceasta se observă că susceptibilitatea majorităţii metalelor neferomagnetice este *independentă de temperatură*; valoarea este probabil de numai 0,01 din cea prevăzută prin relaţia de mai sus la temperatura camerei.

Pauli a arătat că aplicarea distribuţiei *Fermi-Dirac* va corecta teoria în sensul cerut. Mai întîi să analizăm situaţia din punct de vedere calitativ. Momentul magnetic al unui atom în spaţiul liber este dat de relaţia:

$$\mu = \gamma h\vec{j} = - g\mu_B \vec{j} \tag{1.12}$$

unde momentul cinetic $h\vec{j}$ este suma dintre momentul cinetic orbital $h\vec{L}$ şi momentul cinetic de spin $h\vec{S}$. Constanta γ este raportul dintre momentul magnetic şi momentul cinetic, se numeşte raport giromagnetic. Această ultimă relaţie ne spune că probabilitatea ca un atom să se alinieze paralel cu cîmpul B depăşeşte probabilitatea de orientare antiparalelă prin $\mu B/k_B T$. Pentru N atomi aceasta dă un moment magnetic net $\sim N\mu^2 B/k_B T$ (rezultat standard). Majoritatea electronilor de conducţie dintr-un metal au însă probabilitatea nulă de a se orienta atunci cînd se aplică un cîmp, deoarece stările cu spin paralel sînt deja ocupate. Numai electronii dintr-un interval de ordinul lui

$k_B T$ de la marginea distribuției Fermi au o șansă de a se orienta în cîmp; în acest mod numai o fracțiune T/T_F din numărul total de electroni contribuie la susceptibilitate.

Deci:

$$M \approx (N\mu^2 B/k_B T)(T/T_F) = N\mu^2 B/k_B T_F \tag{1.13}$$

ceea ce este independent de temperatură și de ordinul de mărime observat. Magnetizarea fiind dată de relația:

$$M = \mu(N_+ - N_-) \tag{1.14}$$

astfel încît:

$$M \approx 3N\mu^2 B/2k_B T_F$$

Acest rezultat dă *susceptibilitatea de spin a lui Pauli* pentru electronii de conducție.

Inițial în deducerea susceptibilității magnetice am presupus că mișcarea spațială a electronilor nu este afectată de cîmpul magnetic. Totuși, funcțiile de undă sînt modificate de cîmpul magnetic; *Landau* a arătat că pentru electronii liberi se produce un moment diamagnetic egal cu 1/2 din momentul paramagnetic. Astfel că magnetizarea totală a unui gaz electronic liber este:

$$M = N\mu^2 B/k_B T_F \tag{1.15}$$

Înainte de a compara datele calculate după această relație cu susceptibilitatea observată trebuie să ținem seama de diamagnetismul miezurilor ionice, de efectele structurii de benzi și de interacțiile electron-electron. În sodiu metalic interacțiile fac ca susceptibilitatea de spin să fie cu circa 75 procente mai mare. Calculele și comparația cu experiența pentru metalele alcaline au fost comunicate de *Silverstein* (fig. 1.8).

Susceptibilitatea magnetică este considerabil mai ridicată pentru metalele tranziționale (cu orbitali *d* incompleți) decît pentru metalele alcaline.

Valorile mari sugerează faptul că densitatea orbitalelor electronice este neobișnuit de înaltă pentru metalele tranziționale, în concordanță cu capacitatea calorică electronică.

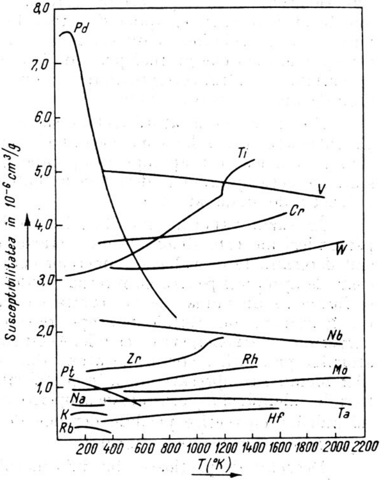


Fig. 1.8. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice a metalelor.

2

STAREA METALICĂ. LEGĂTURA METALICĂ

Metalele în stare solidă constau din structuri cristaline compacte, caracterizate prin numere de coordinare mari, fiecare atom în cristal este înconjurat de un număr mare de alţi atomi aproape echidistanţaţi. Se poate face o analogie între o legătură policentrică şi legătura într-un metal (considerat ca o moleculă gigant) fiecare atom se poate spune că este legat, nu numai de vecinii imediaţi, dar de toţi ceilalţi atomi din cristal; dacă sînt j atomi, legătura dintre ei poate fi descrisă ca j centrată. Se ştie că în cazul a două orbitale atomice, ψ_A şi ψ_B care se suprapun, există două soluţii pentru energia unei legături bicentrice. Aplicînd metoda LCAO la doi orbitali s care se suprapun, cîte unul de la fiecare din cei doi atomi, se produc doi noi orbitali, unul ce corespunde unei energii mai joase decît aceea a celor două orbitale atomice necombinate şi altul corespunzînd unei energii mai ridicate decît a celor două orbitale atomice necombinate.

Electronul de legătură trebuie să se afle în fiecare din cele două stări. Un raţionament similar conduce la trei stări energetice posibile pentru legătura tricentrică; din aproape în aproape, prin analogie, la j centri există j stări energetice posibile ce derivă de la toate combinările liniare posibile pentru j funcţii de undă atomice.

În cazul vaporilor metalici, la presiuni joase, cînd nu există interpătrunderi ale orbitalelor atomice, stările energetice posibile sînt puţine şi sînt determinate de valorile numerelor cuantice n şi l. Dacă atomii sînt suficient de apropiaţi pentru ca interpătrunderea orbitalelor atomice să aibă loc, se formează un număr de noi orbitale combinate, cu energii puţin diferite. Cu cît numărul de orbitale de acoperire este mai mare, cu atît este mai mare numărul de stări energetice posibile. Acest număr, de altfel depinde de numărul atomilor prezenţi. Sistemul de atomi din cristal este similar cu cel al vaporilor metalici compresaţi. Dacă în cristal sînt j atomi, fiecare cu cîte un electron de valenţă, sînt j orbitale de acoperire şi j stări energetice posibile. Numărul stărilor energetice posibile depinde de numărul atomilor prezenţi, deci depinde de dimensiunea cristalului.

Deosebit de preţioase sînt informaţiile obţinute din spectrele de raze X moi. Se ştie că la bombardarea unui metal, în stare solidă, cu electroni ultrarapizi, un electron poate fi scos din stratul K (orbital 1s); în cazul cînd

tranziția $2s \longrightarrow 1s$ este interzisă, un electron de pe orbitalul $2p$ a stratului L poate să-i ia locul cu o pierdere de energie echivalentă cu emisia liniei K_α.

Apariția acestei linii în spectru este de altfel o indicație a diferenței de energie între stratele L și K ale unui atom în metalul solid. Similar linia K_β exprimă diferențe de energie între stratele M și K ($3p \longrightarrow 1s$) ale unui atom din metalul solid. În general, spectrul K constă din linii ce corespund înlocuirii electronilor K cu electroni de pe alte orbitale disponibile ale atomului, incluzînd și electronii de valență. Seriile L și M se produc într-un mod analog, seriile L fiind formate prin înlocuirea electronilor L ($2s$ sau $2p$) cu electroni de pe orbitalele cu energie mai ridicată, iar seriile M prin înlocuirea electronilor M ($3s$, $3p$ sau $3d$) cu electroni de pe orbitale cu energii mai ridicate.

Studiul spectrelor de raze X moi a fost utilizat pentru a furniza informații despre energia electronilor de valență din metale (a nu se face confuzie între aceste experiențe cu raze X moi, cu cele de difracție a razelor X, care se folosesc pentru determinarea poziției atomilor în metal). Lucrări anterioare au arătat că metalele sub formă de vapori, la presiune scăzută, sub acțiunea razelor X prezintă o linie în spectru. Dacă presiunea este ridicată, pînă ce distanțele interatomice ajung de ordinul 10^{-8} cm (care este dimensiunea unei celule elementare din cristal) spectrul respectiv prezintă schimbări semnificative. În timp ce liniile datorate cîtorva tranziții între stratele interioare ale atomilor rămîn neschimbate, liniile singlet datorate tranzițiilor electronilor de pe orbitalele de valență pe stratele K și L se scindează în benzi de linii apropiate (fig. 2.1 și fig. 2.2).

Aceste benzi se numesc *benzi de energie*; ele se produc prin tranzițiile electronilor de valență de pe orbitale care au energii ușor diferențiale, deoarece sînt formate prin interpătrunderea unui mare număr de orbitale atomice. Domeniul de energii cuprins într-o bandă de energie depinde invers cu distanța dintre atomi; este de ordinul 1-10 eV. În fig. 2.1 se arată lărgimea unui singur nivel de energie, cînd distanța r dintre atomi descrește. În fig. 2.2 se indică formarea benzilor de energie prin reducerea distanței interatomice r în cazul atomilor de sodiu. De asemenea se constată din această diagramă, că benzile corespunzătoare orbitalilor cu energie mai ridicată încep să se lărgească înaintea benzilor ce corespund orbitalilor cu energii mai coborîte și pe măsură ce atomii devin din ce în ce mai apropiați, aceste benzi lărgite a orbitalilor cu

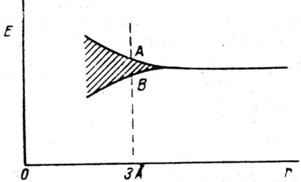


Fig. 2.1. Formarea unei benzi de energie.

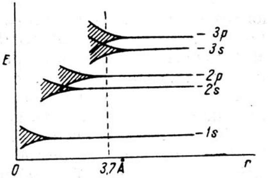


Fig. 2.2. Formarea benzilor de energie prin reducerea distanței interatomice r în cazul sodiului.

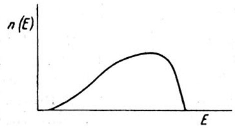


Fig. 2.3. Curba $n(E)$ la temperatura normală.

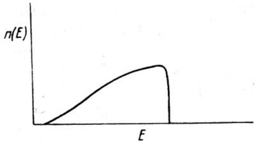


Fig. 2.4. Curba $n(E)$ aproape de zero absolut.

energii mai ridicate sînt parțial suprapuse. Cînd se produce suprapunerea, are loc hibridizarea, iar energiile orbitale deduse din spectre sînt acelea care ar deriva din funcțiile de undă hibride.

Variația în intensitate a spectrelor de raze X moi furnizează informații interesante asupra distribuției electronilor pe diferite orbitale (stări energetice). Din observațiile experimentale asupra intensităților s-au trasat așa-numite „curbe $n(E)$" (fig. 2.3). $n(E)\mathrm{d}E$ reprezintă numărul electronilor pe unitatea de volum de metal cu energii cuprinse între E și $E + \mathrm{d}E$. Această cantitate este reprezentată în funcție de valorile lui E. Curba are o formă neregulată: se formează un maxim și apoi brusc scade, taie axa absciselor la o anumită valoare pentru E. Cînd descrește temperatura, curba are alt aspect, se produce o scădere bruscă a energiei și s-a dedus că la zero absolut curba intersectează axa E la un unghi drept.

Această observație poate fi interpretată astfel: conform principiului *excluzii lui Pauli* fiecare nivel energetic poate fi ocupat de cel mult doi electroni, dacă există n electroni prezenți în unitatea de volum a metalului, la zero absolut ei ocupă $n/2$ din stările energetice cele mai joase. Nici un electron nu este prezent în vreo stare energetică mai ridicată decît aceasta și de aici rezultă faptul că curba $n(E)$ la zero absolut este normală la axa E. La temperaturi mai ridicate decît zero absolut, energia termică poate fi suficientă pentru a promova cîțiva electroni pe nivele energetice mai ridicate decît valorile mai coborîte $n/2$ și în acest caz curba nu mai este perfect verticală. Acest efect în mod normal devine mai pronunțat cu cît crește temperatura. În continuare, vom considera stările energetice ce corespund la temperatura de zero absolut.

Aliura curbei $n(E)$ este diferită în funcție de natura metalului și valențelor respective, dar în toate cazurile aria curbei este proporțională cu numărul total de electroni distribuiți pe domeniul energetic considerat. Dacă în spectrul de raze X moi există un număr de benzi energetice mai lărgite, care nu se interpătrund, curba $n(E)$ se prezintă ca în fig. 2-5 și arată că în anumite domenii de energie nu există electroni, apare un spațiu liber. Semnificația acestui spațiu liber între stările energetice va fi discutată mai tîrziu.

Cunoștințele cu privire la numărul stărilor energetice (N) disponibile într-un cristal dat, face posibilă trasarea unor serii de curbe care dovedesc relația dintre energie și $N(E)\mathrm{d}E$ (numărul stărilor energetice dintre E și $E+\mathrm{d}E$). Forma unei curbe $N(E)$ este aceeași cu a unei curbe complete $n(E)$, dar dacă cele două curbe sînt trasate folosind aceeași scară, cum fiecare nivel energetic

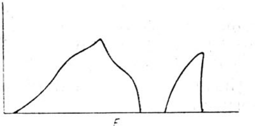


Fig. 2.5. Curba $n(E)$ cu apariția unui spațiu liber între stările energetice.

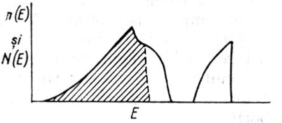


Fig. 2.6. Curbele $n(E)$ și $N(E)$ suprapuse arătînd o ocupare incompletă a stărilor energetice.

poate fi ocupat cu doi electroni, aria curbei $n(E)$ este de două ori mai mare decît în cazul curbei $N(E)$. În multe cazuri nu sînt suficienți electronii ca să umple numărul total de stări energetice disponibile. În cazul acesta, curba $N(E)$ este completă, iar curba $n(E)$ este incompletă.

În fig. 2.6 se arată cele două curbe nesuperpozabile. Scara este așa fel ajustată încît să permită reprezentarea atît a curbei $n(E)$, cît și a curbei $N(E)$, dar curba $n(E)$ se extinde numai asupra părții hașurate, arătînd că stările energetice ale energiilor mai ridicate sînt neocupate. Un calcul simplu pentru $N(E)$ în funcție de energia și volumul cristalului va fi dat mai departe.

Potențialul într-un cristal de metal variază periodic de-a lungul cristalului. Astfel, în jurul nucleelor pozitive prezintă valori pozitive, apoi coboară la valori negative, între nuclee. În partea superioară a fig. 2.7 se reprezintă un profil de potențial în cîmpul electric al cristalului de metal față de o linie care trece printr-o succesiune de nuclee atomice, în direcția axei x. Pentru această discuție un nucleu poate fi considerat ori ce punct (reprezentînd sarcina nucleului); potențialul pozitiv al nucleului este considerat infinit. Cum electronul are o sarcină negativă ne-am fi așteptat să rămînă în apropierea unui nucleu. Totuși, în baza studiilor de conductivitate electrică se consideră că electronii se mișcă liberi într-un cristal.

Mișcarea unui electron din vecinătatea unui nucleu, spre alt nucleu, se face prin parcurgerea unei regiuni de potențial negativ, care reprezintă o *barieră* pentru această mișcare și trebuie să se explice cum este posibil acest lucru. Partea inferioară a fig. 2-7 indică în mod schematic barierele pe care electronul trebuie să le parcurgă în mișcarea sa de-a lungul liniei alese. Chiar dacă barierele sînt *înalte* în comparație cu energia electronului, mișcarea nu este în întregime oprită din cauza așa-numitului *efect tunel*.

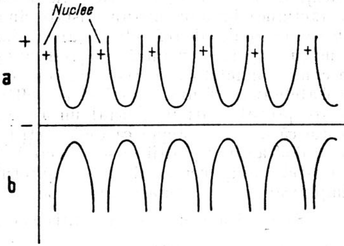


Fig. 2.7. Variația potențialului de cîmp.:
a – potențialul in cîmp electric al cristalului de metal;
b – barierele de potențial pe care trebuie să le parcurgă un electron de-a lungul axei x.

Pentru a dovedi cum un electron poate trece printr-o barieră de potențial este necesar să deducem expresiile pentru ψ în

fiecare din cazurile considerate: 1) cazul unui electron liber care se mişcă într-un cîmp de potenţial nul; 2) un electron care părăseşte un *cîmp de potenţial* V_1 şi intră într-un cîmp de potenţial V_2. În discuţia privind efectul tunel vom folosi denumirea de potenţiale *înalte* şi respectiv *coborîte*. Cum electronul are sarcină negativă trebuie să reţinem că potenţial înalt înseamnă potenţial negativ înalt şi că potenţial coborît înseamnă potenţial negativ coborît.

1) *Cazul unui electron într-un cîmp de potenţial nul*. Ecuaţia lui *Schrödinger* pentru o dimensiune este:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V)\,\psi = 0$$

scriind:

$$\psi = e^{-i2\pi x/\lambda}$$

rezultă că:

$$-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V) = 0$$

cînd $V = 0$

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2m_0 E}{h^2}$$

de aici:

$$\psi = e^{-(i2\pi x/h)/(2m_0 E)} \tag{2.1}$$

şi punînd $k = 2\pi/\lambda$

$$E = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m_0} \tag{2.2}$$

Această funcţie şi respectiv energia sînt acele ale electronului liber.

2) *Cazul electronului ce se mişcă de la un cîmp la altul, cîmpurile avînd potenţiale fixe dar diferite*. Această problemă poate fi considerată analoagă cu (acţiunea luminii într-un cristal) cînd un foton trece dintr-un mediu cu un anumit indice de refracţie, în alt mediu cu alt indice de refracţie. În aceste condiţii, o parte din undă este reflectată şi o altă parte este transmisă (în mecanica ondulatorie aceasta nu înseamnă că fotonul se divide, dar există probabilitatea ca unii fotoni să se reflecte, iar alţi fotoni să se transmită, aceste probabilităţi în general nu au aceleaşi valori). Analogia conduce la faptul că ne vom aştepta ca unii electroni să treacă de la primul cîmp la cel de al doilea cîmp şi alţii să se reflecte la limita dintre cîmpuri; o confirmare a acestei presupuneri se obţine cu ajutorul ecuaţiilor matematice, care pentru simplificare sînt discutate numai pentru o singură dimensiune.

Să analizăm care este condiţia necesară pentru funcţia ψ şi $\frac{d\psi}{dx}$ pentru a trece un electron de la un cîmp la alt cîmp?

Presupunînd că poziţia limitei dintre cele două cîmpuri corespunde la $x = 0$, potenţialul din stînga limitei este V_1 şi cel din dreapta V_2. Admitem

că electronul se apropie de limită de la stînga la dreapta. Ecuaţia lui *Schrödinger* care descrie mişcarea electronului de la stînga ($x < 0$) este:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V_1)\psi = 0$$

şi ecuaţia lui *Schrödinger* care descrie mişcarea electronului spre dreapta ($x > 0$) este:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V_2)\psi = 0$$

La limită în domeniul Δx:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(V - E)\psi$$

unde: V este fie V_1, fie V_2; dacă ΔV se reduce la zero ecuaţia rămîne finită. La limită ($x = 0$) $d^2\psi/dx^2$ se schimbă discontinuu, cînd V se schimbă de la V_1 la V_2. Cum

$$\frac{d\psi}{dx} = \int \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

pe domeniul Δx:

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x+\Delta x} - \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_x = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\int_x^{x+\Delta x}(V - E)\psi\, dx$$

Dacă Δx tinde spre zero, limitele de integrare tind spre zero. Aici între limite, $d\psi/dx$ este neschimbat (continuu) la trecerea limitei de potenţial, iar dacă unda se transmite, ψ trebuie de asemenea să fie continuă trecînd limita. Să vedem care sînt condiţiile necesare pentru propagarea unei unde peste limită? Ecuaţia lui *Schrödinger* pentru deplasarea de la stînga spre limită poate fi scrisă:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + p^2\psi = 0$$

unde:

$$p^2 = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V_1)$$

În stînga limitei ψ se referă la o undă progresivă, parte din ea poate fi reflectată de limită. Funcţia de undă poate fi dată de expresia generală:

$$\psi = Ae^{-ipx} + Be^{ipx}$$

unde termenul A^{-ipx} se referă la unda directă şi termenul Be^{ipx} la unda reflectată. Ecuaţia lui *Schrödinger* pentru ψ de pe partea dreaptă a limitei se scrie:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + q^2\psi = 0 \qquad (2.3)$$

unde:

$$q^2 = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V_2) \tag{2.4}$$

Pe partea dreaptă a limitei unda poate să continue să fie propagată, sau poate dispare imediat. Expresia cea mai generală pentru ψ în această regiune, care răspunde ambelor cazuri este:

$$\psi = Ce^{-qx} + De^{qx} \tag{2.5}$$

unde q poate fi o cantitate reală sau imaginară. Dacă q este real, unda dispare; dacă q este imaginar (aceasta înseamnă că coeficientul lui x este iq) unda se propagă. Cum ψ este continuă peste limită ($x = 0$).

$$A + B = C + D$$

Cum $d\psi/dx$ este continuă peste limită ($x = 0$),

$$-ipA + ipB = -qC + qD$$

Din aceste ecuații:

$$A = C\left(\frac{ip + q}{2ip}\right) + D\left(\frac{ip - q}{2ip}\right) \tag{2.6}$$

$$B = C\left(\frac{ip - q}{2ip}\right) + D\left(\frac{ip + q}{2ip}\right) \tag{2.7}$$

Cum nu există nici o probabilitate de propagare a undei de la dreapta spre stînga, pe partea dreaptă a limitei, $D = 0$ și

$$\frac{B}{A} = \frac{ip - q}{ip + q}$$

Cantitatea B/A reprezintă raportul numărului de electroni care pleacă din stînga la numărul celor din dreapta pe partea stîngă a limitei, aceasta înseamnă raportul amplitudinilor undelor directe și reflectate. Este interesant de menționat faptul că acest raport depinde de condițiile de pe cealaltă parte a limitei, de valoarea lui q. De altfel, în scopul evaluării raportului B/A trebuie luate în considerare două cazuri: cînd $E > V_2$ și cînd $E < V_2$.

În cazul cînd $E > V_2$ ecuația (2.4) arată că q^2 este o cantitate pozitivă. Ecuația (2.3) este conform cu cerințele ecuației generale a undei și electronul poate apare în cîmpul V_2 ca o undă continuu propagată. Ecuația (2.3) are o soluție de forma:

$$\psi = Ce^{-iqx} + De^{iqx}$$

Cum ψ și $d\psi/dx$ sînt continue de-a lungul limitei, iar D trebuie să fie zero, atunci:

$$\frac{B}{A} = \frac{p - q}{p + q} = \frac{\sqrt{(E - V_1)} - \sqrt{(E - V_2)}}{\sqrt{(E - V_1)} + \sqrt{(E - V_2)}}$$

Cum $V_1 \neq V_2$, B nu este zero și cîțiva electroni se reflectă la limita cîmpului de potențial V_1, chiar dacă au suficientă energie să intre în cîmpul de poten-

țial V_2. Aceste ecuații sînt valabile numai dacă schimbarea de potențial se realizează pe o distanță care este comparativ mai scurtă față de lungimea de undă a electronului.

Ecuația (2.4) arată că pentru E mai mic decît V_2, q^2 este o cantitate negativă. Ecuația (2.3) devine:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - q^2\psi = 0$$

unde q este real. Această ecuație descrie o dezordine care tinde exponențial spre infinit, sau se stinge; ea nu provoacă o propagare a undei. Mișcarea electronului în cîmpul de potențial V_2 este de altfel descrisă de ecuația (2.5) cu condiția ca q să fie real. Cum dezordinea nu poate fi exponențială, D trebuie să fie zero. Din ecuația (2.6).

$$C = A\frac{2ip}{ip + q}$$

Acum

$$|C|^2 = \frac{4p^2}{p^2 + q^2}|A|^2$$

Cum C nu este zero și o dezordine care dispare repede este creată în cîmpul de potențial V_2 (se arată din nou că raportul B/A nu este zero; așa că o parte din unda directă este reflectată).

Discuția de pînă acum arată că există probabilitatea ca un electron să poată intra într-un cîmp de potențial chiar dacă, în acord cu principiile clasice, el are energie insuficientă. Electronul intră în regiunea de potențial negativ ridicat, *ca o dezordine* și care *dispare imediat*. Dacă regiunea de potențial negativ mai ridicat este în contact cu partea sa dreaptă, cu o regiune a potențialului negativ mai scăzut, se numește *barieră de potențial*. Dacă bariera este îngustă, este posibil ca dezordinea, deși moare exponențial, să nu dispară în timpul în care atinge a doua regiune a potențialului negativ mai scăzut. Datorită argumentelor matematice se poate arăta că dezordinea produsă de un electron care intră din partea stîngă, poate să genereze un nou tren de unde care circulă de la stînga la dreapta în a doua regiune de potențial negativ mai scăzut. Amplitudinea unei astfel de unde este mai mică decît amplitudinea undei originale. Aceasta nu înseamnă că partea dintr-un electron este propagată prin barieră, dar există o probabilitate mai redusă să fie găsit pe partea dreaptă a limitei, decît pe partea stîngă. Barierele sînt destul de înguste (de ordinul 10^{-8} cm) ca să permită electronilor de energie joasă să treacă prin ele prin *efect tunel* și de aceea atît electronii de energie înaltă sau joasă sînt capabili să se miște prin cristal.

Efectul tunel poate fi de asemenea examinat prin teoria ondulatorie a electronului. Mobilitatea electronilor într-un cristal de metal poate fi explicată ca o interacție de schimb, cuplată cu efectul tunel. Cîteva considerații energetice limitează mobilitatea electronilor în cîteva stări energetice posibile, dar cum electronii sînt considerați în principiu că nu pot să se înlocuiască reciproc, toți trebuie priviți ca avînd aceeași mobilitate. Cum electronii nu

intră și părăsesc în mod continuu cristalul, este evident că există unele condiții de limită care trebuiesc observate dacă cristalul își păstrează forma sa. Aceste condiții limită presupun că toate funcțiile de undă ale electronilor trebuie să fie anulate la marginile cristalului. Această condiție limitează numărul stărilor energetice posibile pe care poate să le ocupe electronii.

Un cristal de metal poate fi privit și ca o infinitate de incinte de potențial separate prin bariere și deci, potențialul într-un cristal poate fi reprezentat ca un potențial care variază periodic; se cunoaște sub numele de *potențial periodic*. În continuare cuvîntul periodic se referă la distanță. Lungimea unei celule elementare se referă la *perioada cristalului*. Distanța într-un cristal în care potențialul face un ciclu complet, se referă la *perioada de potențial*.

Energiile ce corespund stărilor energetice posibile ale unui electron într-un cristal de metal pot fi calculate folosind ecuația lui *Schrödinger*. Condițiile sînt următoarele:

1) Funcția de undă ψ și prima sa derivată $d\psi/dx$ trebuie să fie continuă la limita discontinuității de potențial.

2) Funcția de undă ψ trebuie să fie zero la începutul și sfîrșitul cristalului.

3) Potențialul periodic într-o celulă elementară a cristalului trebuie să fie egal, un multiplu sau submultiplu al perioadei cristalului.

Bloch a arătat cum se dezvoltă o expresie pentru funcția de undă a unui electron într-un potențial periodic care satisface condițiile de mai sus. Ecuația lui *Schrödinger* unidimensională este:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

Dacă ψ_x este o soluție a acestei ecuații și a este lungimea celulei elementare pe direcția x, atunci ψ_{x+a} este de asemenea o soluție, cînd V este periodic cu o perioadă egală cu a sau este un multiplu sau submultiplu de a.

Fie ca $f(x)$ și $g(x)$ două soluții independente reale, așa că $f_{(x+a)}$ și $g_{(x+a)}$ sînt de asemenea soluții reale, și fie

$$f_{(x+a)} = \alpha_1 f_{(x)} + \alpha_2 g_{(x)}$$

și

$$g_{(x+a)} = \beta_1 f_{(x)} + \beta_2 g_{(x)}$$

unde α_1, α_2, β_1, β_2 sînt funcții reale ale lui E.
Dacă

$$\psi_{(x)} = Af_{(x)} + Bg_{(x)}$$

unde A și B sînt constante, dar nu neapărat reale, atunci

$$\psi_{(x+a)} = Af_{(x+a)} + Bg_{(x+a)} = (A\alpha_1 + B\beta_1) f_{(x)} + (A\alpha_2 + B\beta_2)\, g_{(x)}$$

Este posibil să alegem o cantitate λ astfel ca:

$$A\alpha_1 + B\beta_1 = \lambda A$$

$$A\alpha_2 + B\beta_2 = \lambda B$$

Apoi:

$$\psi_{(x+a)} = \lambda A f_{(x)} + \lambda B g_{(x)}$$

Deoarece:

$$\psi_{(x+a)} = \lambda \psi_{(x)} \tag{2.6}$$

Dar

$$A(\alpha_1 - \lambda) = -B\beta_1$$

$$A\alpha_2 = B(\lambda - \beta_2)$$

De aceea

$$\frac{\alpha_1 - \lambda}{\alpha_2} = \frac{-\beta_1}{\lambda - \beta_2}; \ (\beta_2 - \lambda)(\alpha_1 - \lambda) = \beta_1\alpha_2$$

Această ecuație are două rădăcini λ_1 și λ_2. De aceea sînt două soluții pentru ecuația lui *Schrödinger*

$$\psi_{1(a+x)} = \lambda_1 \psi_{1(x)} \quad \text{și} \quad \psi_{2(x+a)} = \lambda_2 \psi_{2(x)} \tag{2.7}$$

În cristal $V_{(x)} = V_{(-x)}$. De aceea $\psi_{(-x)}$ este o soluție, iar $\psi_{(x-a)}$ este de asemenea o soluție. Dacă înlocuim x prin $x-a$ în ecuația (2.7)

$$\psi_{1(x-a+a)} = \lambda_1 \psi_{1(x-a)}$$

De aceea:

$$\psi_{1(x-a)} = \frac{1}{\lambda_1} \psi_{1(x)}$$

Se înlocuiește x prin $-x$

$$\psi_{1-(x+a)} = \frac{1}{\lambda_1} \psi_{1(-x)}$$

Această ecuație are proprietatea ecuației (2.6). Dar există numai două funcții independente care au proprietatea ecuației (2.6). De aceea:

$$\frac{\psi_{1-(x+a)}}{\psi_{1-(x)}} = \frac{\psi_{2(x+a)}}{\psi_{2(x)}} \quad \lambda_2 = \frac{1}{\lambda_1} \ \text{și} \ \lambda_2\lambda_1 = 1 \tag{2.8}$$

Aceasta este adevărat pentru rădăcini reale, pentru unele domenii ale lui E, și pentru rădăcini complexe pentru alte domenii ale lui E. De aceea: λ_1 și λ_2 pot fi exprimate ca:

$$\left.\begin{array}{l}\lambda_1 = e^{\mu a}\\ \lambda_2 = e^{-\mu a}\end{array}\right\}$$ unde: μ este un număr real și a lungimea celulei elementare

sau

$$\left.\begin{array}{l}\lambda_1 = e^{ika}\\ \lambda_2 = e^{-ika}\end{array}\right\}$$ unde k este un număr real și a lungimea celulei elementare.

Ambele perechi de expresii satisfac ecuația $\lambda_1\lambda_2 = 1$. Expresia $\lambda_1 = e^{\mu a}$ corespunde unei perturbări care se produce crescendo, iar expresia $\lambda_2 = e^{-\mu a}$ corespunde unei perturbări care dispare exponențial, astfel că ambele valori

sînt respinse. Ambele expresii $\lambda_1 = e^{ika}$ şi $\lambda_2 = e^{-ika}$ sînt funcţii de undă cu perioada reţelei (a = lungimea celulei elementare). De aceea,

$$\psi_{(x+a)} = \lambda.\psi_{(x)}$$

Funcţia de undă corectă într-un cristal este funcţia de undă iniţială pentru electronul liber, multiplicată de o funcţie de undă cu perioada reţelei. Un mod mai uşor de a reprezenta pe λ este:

$$\begin{aligned} e^{-ika} &= \cos ka - i \sin ka \\ &= \cos (ka + 2\pi n) - i \sin (ka + 2\pi n) \\ &= e^{-i(ka+2\pi n)} \\ &= e^{-i(k+2\pi n/a)a} \end{aligned} \tag{2.9}$$

unde n = număr întreg.

Ecuaţia (2.9) descrie funcţia de undă λ ce depinde de perioada reţelei şi că aceeaşi valoare în punctele de distanţă a faţă de axa x, care s-a luat drept axă de propagare a undei. Funcţia de undă λ poate fi tot aşa de bine descrisă în funcţie de perturbarea ce apare în orice punct x de pe axă şi ar putea fi scrisă ca $e^{-i(k+2\pi n/a)x}$. Această descriere ar putea fi corectă pentru ori ce valoare a lui k şi este folosită în mod curent în forma cea mai simplă, aceea în care $k = 0$. Dacă funcţia de undă originală a electronului liber este scrisă ca e^{ikx}, funcţia de undă a electronului în cristal are expresia:

$$\psi_{(x+a)} = e^{-(2\pi n/a)x}\, e^{-ikx}$$

De aceea:

$$\psi_{(x+a)} = e^{-i(k+2\pi n/a)x}$$

Această expresie descrie o undă care circulă prin cristal de la stînga la dreapta. Pentru o undă ce circulă în direcţie opusă,

$$\psi_{-(x+a)} = e^{+i(k+2\pi n/a)x}$$

Efectul potenţialului periodic în cristal este *modularea* frecvenţei undei originale care este proporţională cu k, fiind supusă unei fluctuaţii periodice. O fluctuaţie completă are loc între două bariere de potenţial adiacente, aceasta avînd loc în fiecare celulă elementară. De exemplu, dacă funcţia de undă la o barieră de potenţial este $\psi_{(x)}$ şi la următoarea barieră de potenţial este $\psi_{(x+a)}$ şi dacă:

$$\psi_x = e^{-ikx} \quad \text{şi} \quad \psi_{(x+a)} = e^{-ik'x}$$

atunci:

$$e^{-ikx} = e^{-i(k+2\pi n/a)x}$$

şi

$$k' = k = \frac{2\pi n}{a} \tag{2.10}$$

Ecuaţia (2.9) se mai poate scrie:

$$e^{-ika} = e^{-i(k-2\pi n/a)a}$$

în care caz:

$$k = k' = \frac{2\pi n}{a}$$

Cea mai generală expresie care exprimă relația între k, k' și a este

$$k - k' = \pm \frac{2\pi n}{a} \qquad (2.11)$$

Relația dintre k și k' poate fi de asemenea obținută din considerații energetice. Este cunoscut faptul că dimensiunile energiei sînt cele ale sarcinei multiplicată prin potențial. Energia potențială la un punct x dintr-un cristal este dată de expresia:

$$CV_{(x)}|\psi|^2$$

Unde C = constantă și $V_{(x)}$ este potențialul în punctul x.
În ce privește sarcina se admite o contribuție a funcției de undă directe $\psi_{k'}$ și a funcției de undă $\psi_{k'}$, (nu neapărat în aceeași perioadă) reflectate de bariera de potențial, $|\psi|^2$ poate fi scris ca produs $\psi_{k'} x \psi_{k'}$. Potențialul $V_{(x)}$ în orice punct x între barierele de potențial este periodic și deci se poate scrie ca o serie Fourier

$$V_x = \Sigma V_{(n)} e^{2\pi nix/a}$$

pentru toate valorile lui n (număr întreg) de la $-\infty$ la $+\infty$. De aceea, energia potențială în punctul x datorită sarcinii negative este dată de expresia:

$$E_{(x)} = C\, \Sigma V_{(n)} e^{i(k'-k+2\pi n/a)x}$$

pentru toate valorile lui n de la $-\infty$ la $+\infty$.
De aceea, energia potențială pe întreaga lungime a cristalului L ($L = qa$ unde q este un număr întreg) este dată de expresia:

$$E = C\Sigma V_{(n)} \int_O^L e^{i(k'-k+2\pi n/a)x}\, dx \qquad (2.12)$$

Integrala oricărei funcții sinusoidale pe un domeniu mare, cum ar fi pe întreaga lungime a cristalului este zero, de aceea energia este zero numai dacă:

$$K = K' = \frac{2\pi n}{a}$$

Această discuție arată că energia potențială este periodică, cu perioada cristalului cînd expresia:

$$E_{(x)} = c\Sigma V_{(n)} e^{2\pi nix/a} |\psi|^2$$

conține termenul periodic $e^{2\pi nix/a}$. Această periodicitate presupune că un număr mare de fluctuații de energie completă are loc cînd electronul circulă între limitele opuse ale unei celule elementare. Valoarea energiei totale poate fi determinată din ecuația lui Schrödinger prin introducerea unor valori apro-

piate pentru ψ şi derivatele sale. Înainte de a calcula energia totală, să analizăm valorile maxime pe care le poate primi k. Dacă aproximaţia este astfel făcută că energia electronului să fie cea a electronului liber, E este proporţională cu K^2 (ecuaţia 2.2) şi astfel K creşte odată cu E, aceasta în cazul cînd toată energia undei directe este reflectată de bariera de potenţial dintre celulele elementare. În acest caz:

$$K = -K' \text{ şi } K = \frac{n\pi}{a}$$

În această condiţie de totală reflexie, se crează o undă staţionară în celula elementară. Cînd E nu este maxim, K poate fi exprimat încă şi ca un multiplu de π/a şi poate fi scris $K = n'\pi/a$, unde n' nu este un număr întreg dar poate lua cîteva valori, dintre valorile lui n (convenţional se consideră că n reprezintă aici numere întregi).

Domeniul de energie între două valori întregi ale lui n este domeniul de energie acoperit de o bandă de energie. În fig. 2.8 se arată reprezentarea grafică a energiei în funcţie de n (sînt înserate şi valorile lui n'). De notat că lărgimea unei benzi de energie este mică pentru valori coborîte ale lui n, pe măsură ce creşte n creşte şi lărgimea benzii.

Fiecare bandă de energie conţine j stări energetice posibile, unde j este numărul electronilor de valenţă din cristal. La valori coborîte pentru n, stările energetice sînt apropiate unele de altele, iar banda de energie este îngustă, pentru valori ridicate ale lui n stările energetice sînt mai depărtate, iar benzile sînt mai largi; pentru valori mari ale lui n, banda de energie devine foarte largă, iar stările de energie posibile sînt cele corespunzătoare electronului liber. În fig. 2.8 benzile au fost desenate ca stări energetice continue. Acestea ar corespunde unui cristal de dimensiuni infinite, ce conţine un număr

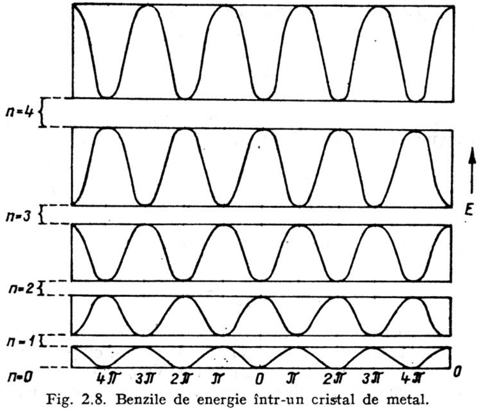


Fig. 2.8. Benzile de energie într-un cristal de metal.

infinit de atomi, cu un număr infinit de funcţii de undă de interpătrundere. Pentru un cristal mare stările energetice sînt efectiv continue, cînd sînt limitate de un număr de factori cum ar fi reflexia considerabilă a undelor, pentru care n' este apropiat de n. Aşa cum se observă în fig. 2.8 între benzile de energie sînt spaţii libere, care apar deoarece există două valori ale energiei pentru fiecare valoare întreagă ale lui n. Originea celor două valori ale energiei poate fi explicată cantitativ. Valorile întregi pentru n corespund unei reflexii complete a undei incidente; în aceste cazuri apar unde staţionare. Se admite suprapunerea a două funcţii de undă; în primul caz funcţiile de undă ale undelor directe şi reflectate se combină antisimetric, iar în al doilea caz funcţiile de undă ale undelor directe şi reflectate se combină simetric.

2.1. STĂRILE ENERGETICE ÎNTR-UN CRISTAL

Cazul unui cristal unidimensional. Să considerăm două funcţii de undă ψ_k şi $\psi_{k'}$ de amplitudine A şi A' şi energiile E_k şi respectiv $E_{k'}$ care se pot suprapune într-un cristal.
Scriind $\psi_k = e^{ikx}$ şi $\psi_{k'} = e^{ik'x}$ unde $K - K' = 2\pi\, n/a$ funcţia de undă rezultantă devine:

$$\psi = Ae^{ikx} + A'e^{ik'x}$$

şi

$$\frac{d\psi}{dx} = ikAe^{ikx} + ik'Ae^{ik'x}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2Ae^{ikx} - k'^2Ae'^{ik'x}$$

Fie $V_{(x)}$ potenţialul într-un punct x. Ecuaţia lui *Schrödinger* pentru o dimensiune este:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V_x)\psi = 0$$

Substituind ψ şi $d^2\psi/dx^2$

$$Ae^{ikx}\left[- K^2 \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V_{(x)})\right] + A' e^{ik'x}\left[-K'^2 + \right.$$

$$\left. + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - V_{(x)})\right] = 0 \qquad (2.12)$$

Multiplicînd cu $\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} e^{-ikx}$

$$A\left[-\frac{K^2h^2}{8\pi^2 m_0} + E - V_{(x)}\right] + A'e^{-2\pi nix/a}\left[-\frac{K'^2\, h^2}{8\pi^2 m_0} + E - V_{(x)}\right] = 0$$

Prin aproximare, pot fi luate pentru energiile E_k şi $E_{k'}$ ale electronilor liberi din relaţia (2.2):

$$E_k = \frac{h^2K^2}{8\pi^2m_0}$$

De aceea

$$A(E - E_k - V_{(x)}) + A' \, e^{-2\pi nix/a}(E - E_{k'} - V_{(x)}) = 0$$

Integrînd de la O la a şi luînd ca valoare zero pentru energie astfel încît:

$$\int_0^a V_{(x)} \, dx = 0$$

$$Aa(E - E_k) + A'(E - E_{k'})\int_0^a e^{-2\pi nix/a} \, dx - A'\int_0^a V_{(x)}e^{-2\pi nix/a} \, dx = 0$$

Împărţind prin a

$$V = \frac{1}{a}\int_0^a V_{(x)}e^{2\pi nix/a} \, dx$$

unde V este potenţialul periodic.
Cum

$$\int_0^a e^{-2\pi nix/a} \, dx = 0$$

de aceea: $$A(E - E_k) = A'V^* = 0$$

unde V^* este complexul conjugata lui V.
Dacă ecuaţia (2.12) se multiplică cu $(h^2/8\pi^2m_0) \, e^{-ik'x}$ şi se dezvoltă după un proces similar cu cel de sus, se poate arăta că

$$-AV + A'(E - E_{k'}) = 0$$

Eliminînd A şi A' $$(E - E_k)(E - E_{k'}) = VV^*$$

$$E^2 - EE_{k'} - EE_k + E_kE_{k'} - VV^* = 0$$

De aici $$E = \frac{1}{2}[E_k + E_{k'} \pm \sqrt{\{(E_k + E_{k'})^2 - 4E_kE_{k'} + 4VV^*\}}] =$$

$$= \frac{1}{2}[E_k + E_{k'} \pm \sqrt{\{(E_k - E_{k'})^2 + 4VV^*]\}}] \qquad (2.13)$$

Dacă $E_k - E_{k'}$ nu este mic, ecuaţia (2.13) poate fi scrisă prin aproximare

$$E = \frac{1}{2}\left[(E_k - E_{k'}) \pm \left(E_k - E_{k'} + \frac{2VV^*}{E_k - E_{k'}}\right)\right]$$

Din ecuaţia (2.11) dacă k este chiar mai mic decît $n\pi/a$, $- k'$ trebuie să fie mai mare decît $n\pi/a$; cînd E este proporţional cu K^2, $E_k < E_{k'}$ şi cînd E este mai mare decît E_k sau $E_{k'}$ trebuie să se ia rădăcina pătrată valoarea nega-

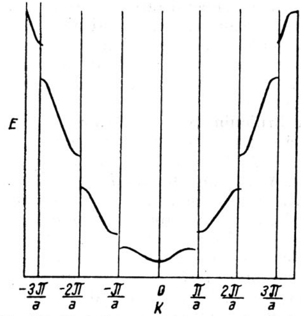


Fig. 2.9. Variația energiei în funcție de K pentru un electron într-un cristal de metal în celula elementară de dimensiune, a.

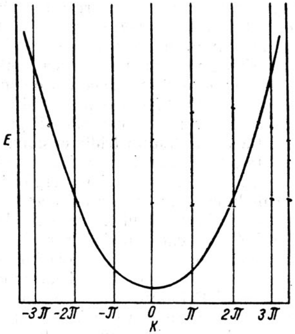


Fig. 2.10. Variația energiei în funcție de K pentru un electron liber.

tivă. Dacă K este mai mare decît $n\pi/a$, $E_k > E_{k'}$ de aceea trebuie luată rădăcina pătrată valoarea pozitivă. Dacă $K = n\pi/a$, atunci $E_k = E_{k'}$, $A = A'$ iar $K = -K'$ și cînd $|V|^2 = VV^*$, ecuația (2.13) poate fi scrisă $E = E_k \pm V$; astfel există un salt al energiei $\Delta E = 2V$, dînd două valori ale energiei pentru o valoare $K = n\pi/a$. Se poate arăta că între aceste două valori ale energiei K este imaginar.

Fig. 2.9 reprezintă variația energiei în funcție de K; apar spații libere pe curbă pentru fiecare valoare $n\pi/a$ (n fiind număr întreg). Referindu-ne din nou la fig. 2.8 anterioară, se constată că aceste spații libere corespund acelora existente între benzile de energie. Pentru comparare în fig. 2.10 se reprezintă variația energiei electronului liber în funcție de valorile lui K.

În fig. 2.9 cele două valori ale energiilor pentru o valoare dată lui K, $n\pi/a$, corespunzînd formelor simetrice și antisimetrice, ale funcției de undă rezultantă. Soluția antisimetrică are energia mai mare și astfel corespunde valorii de energie cea mai scăzută a benzii de energie mai ridicată, în timp ce soluția simetrică corespunde valorii de energie cea mai ridicată a benzii de energie mai coborîte.

Studii cu privire la banda de energie s-au efectuat pentru multe metale și cîțiva compuși. Calculele pot fi făcute atît pe baza proprietăților electrice ale substanțelor studiate, de exemplu dacă este un conductor, semiconductor sau izolator, cît și pe baza comportării funcțiilor de undă în jurul atomilor din cristal; prezicerea proprietăților de simetrie ale acestor funcții de undă, reprezintă o confirmare a teoriei. Cele mai bune rezultate se obțin folosind funcțiile de undă Bloch ușor modificate. Un caz special este cel al metalelor alcaline, de exemplu sodiu, unde problema aproximează că un electron liber se mișcă în cîmpul straturilor interioare ale atomului. Este evident, totuși, că în alte cazuri condițiile sînt diferite, de exemplu la metalele tranziționale.

ca în fig. 2.11 (*c*). În ultimul caz, stările de energie mai joase ale zonei Briilouin mai ridicate au energii mai scăzute decît cele ale stărilor superioare, din zona mai coborîtă, așa că trebuie modificată teoria clasică. În cazul atomilor grei și cu mulți electroni de valență, apar interpătrunderi ale multor zone, care nu se mai pot distinge, iar curbele $N(E)$ sînt foarte complicate.

O problemă deosebit de importantă este aceea a *numărului stărilor energetice*. Se tratează de asemenea în cazul unui cristal unidimensional, precum și a cristalului tridimensional. Privind legăturile dintre atomi în cristale ca legături policentrice s-a ajuns la concluzia că *numărul stărilor energetice într-un cristal metalic depinde de numărul atomilor prezenți. Dacă există un atom pe celula elementară, numărul atomilor prezenți este egal cu numărul celulelor elementare prezente, care este L/a.* Acest număr dă numărul *funcțiilor de undă de suprapunere* și deci astfel *numărul stărilor energetice posibile.* La aceeași concluzie se poate ajunge și din considerații energetice. Cel mai simplu caz pentru care s-a calculat numărul stărilor energetice posibile, este acel al unui electron supus condițiilor de limită, electron numai cu energie cinetică, unda fiind complet reflectată de frontierele opuse. Se formează o undă staționară și cînd $\psi = 0$ la limită, se formează nodurile undei staționare.

În cazul cristalului unidimensional, se poate considera ca un caz limită a unui electron într-un potențial periodic, care variază de la zero la o oarecare valoare negativă. În cazul electronului liber, într-un cristal unidimensional, există două condiții de limită care guvernează reflexia totală:

(1) $\psi = 0$ pentru $x = 0$ și $x = L$, unde L = lungimea cristalului. Lungimea de undă maximă a undei staționare este $2L$, iar $K = \pi/L$.

(2) Pentru o stare neexcitată ($n = 1$) (valori mai mari ale lui n corespund stărilor excitate ale electronului) lungimea de undă minimă a undei staționare este aceea care are un nod la fiecare capăt al celulei elementare. Lungimea de undă minimă este $2a$, unde a reprezintă lungimea celulei elementare, iar $K = \pi/a$.

Condiția (1) este ilustrată în fig. 2.12, condiția (2) în fig. 2.13. Energia electronului liber este dată de expresia:

$$E = \frac{h^2k^2}{8\pi^2 m_0} \tag{2.2}$$

deci, E este mare cînd K este mare și mică atunci cînd K este mic, de aceea valoarea minimă a lui K, π/L, corespunde stării energetice cele mai joase, lungimea undei staționare fiind maximă, $2L$. Valoarea maximă pentru K,

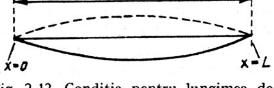


Fig. 2.12. Condiția pentru lungimea de undă maximă în unda staționară pentru un electron într-un cristal unidimensional.

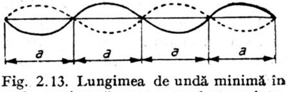


Fig. 2.13. Lungimea de undă minimă în unda staționară pentru un electron într-un cristal unidimensional.

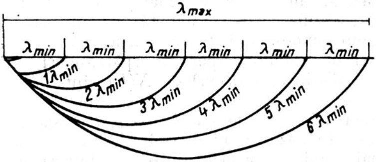


Fig. 2.14. Relația dintre lungimile de undă minime și maxime într-un cristal unidimensional.

π/a, corespunde la starea energetică cea mai ridicată, lungimea de undă a undei staționare fiind minimă, $2a$. În acest caz energia maximă se poate scrie:

$$E_{(max)} = \frac{C}{(\lambda_{min})^2},$$

unde C = constant
și energia minimă se scrie:

$$E_{(min)} = \frac{C}{(\lambda_{max})^2}$$

În scopul ca ambele condiții de limită să poată fi observate simultan, lungimea de undă corespunzînd unei stări energetice date, trebuie ca în acelaș timp să fie un multiplu de λ_{min} și un submultiplu de λ_{max} Fig. 2.14 arată lungimile de undă pentru stările energetice posibile în cazul ipotetic în care $\lambda_{max} = 6\lambda_{min}$.

Din figură se vede ușor că numărul de stări energetice $=\lambda_{max}/\lambda_{min}$. Dar,

$$\frac{\lambda_{max}}{\lambda_{min}} = \sqrt{\frac{E_{max}}{E_{min}}}$$

și cum

$$E_{max} = \frac{h^2}{8m_0a^2}, \quad E_{min} = \frac{h^2}{8m_0L^2}$$

de aceea numărul stărilor energetice posibile este de L/a.

În general vorbind, proprietățile unui cristal se diferențiază de-a lungul celor trei axe x, y, z. Fie:

$$\frac{L_x}{a_x} = q_x, \quad \frac{L_y}{a_y} = q_y, \quad \frac{L_z}{a_z} = q_z$$

iar

$$q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = r^2$$

în spațiul tridimensional. Această ecuație are o serie de soluții, fiecare set pentru care există aceeași valoare a lui r. Stările energetice posibile pot fi de aceea reprezentate în interiorul unei sfere cu raza r. Fie $r = L/a$ unde L = (volumul cristalului)$^{1/3}$, iar a = lungimea efectivă a celulei elementare.

Dacă o sferă conține un număr de puncte, separate prin distanțe unitare, numărul punctelor este numeric egal cu volumul sferei. O relație similară există în sistemele *uni-* și *bidimensionale*. Pentru cazul unidimensional, *numărul celulelor elementare pe o linie este egal cu lungimea liniei, cînd centrele celulelor adiacente sînt separate prin distanțe unitare.*

$$N = \frac{L}{a} = L \text{ cînd } a = 1$$

Similar, dacă un pătrat este compus din puncte separate de distanțe unitare, *numărul punctelor în pătrat este numeric egal cu aria sa*. Pentru o sferă, numărul celulelor elementare este dat de relația:

$$N = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Stările energetice sînt reale numai pentru valori pozitive ale lui q_x, q_y, q_z care sînt conținute în 1/8 din volumul sferei. De aceea, trebuie să se utilizeze $r/2$ în loc de r.

Cum energia electronului liber este $h^2k^2/8\pi^2m_0$ și pentru starea energetică cea mai ridicată $K = \pi/a$ și cum $r = L/a$, numărul stărilor energetice posibile N cu energia egală sau mai mică decît E este dată de expresia:

$$N(E) = \frac{3}{4} \pi \frac{r^3}{8} = \frac{4}{3} \pi \frac{L^3K^3}{8\pi^3} = \frac{3}{4} \pi V \frac{(2m_0E)^{3/2}}{h^3} \tag{2.14}$$

unde V este volumul cristalului.

Numărul de stări energetice $N(E)$ cu energie între E și $E + \mathrm{d}E$ se poate afla aplicînd diferențiala ecuației (2.14)

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E} \mathrm{d}E = N(E)\,\mathrm{d}E = \frac{2\pi V}{h^3} (2m_0)^{3/2} E^{1/2}\,\mathrm{d}E \tag{2.15}$$

Dacă stările energetice posibile sînt toate ocupate, numărul electronilor cu energii între E și $E + \mathrm{d}E$ este de $2N(E)\mathrm{d}E$.

Distribuția electronului liber pe stările energetice se referă adesea la d i s t r i b u ț i a F e r m i. Aceasta poate fi folosită ca o reprezentare grosieră a stărilor energetice a unui electron într-un cristal de metal. Dacă un electron circulă printr-un cristal are o energie joasă, el va fi probabil la distanță egală de toate nucleele vecine, aceasta prin analogie cu cazul unei molecule condensate, aceasta fiind poziția de minimă energie. În cazul unui metal monovalent, cum este sodiu (prin aproximare cu cazul unui electron liber) se găsește că pentru aceste metale curba $N(E)$, reprezentată empiric din date obținute din experiențele cu raze X moi, este o parabolă la energii joase. La aceasta ne-am așteptat datorită ecuației (2.15) cînd $N(E)\mathrm{d}E$ este proporțional cu $E^{1/2}$.

O reprezentare grafică tridimensională a variației lui E în funcție de r ar arăta punctele de egală energie așezate pe suprafața unei sfere pentru fiecare valoare a lui r. O astfel de suprafață este cunoscută sub numele de *contur al energiei*. Cum r este proporțional cu K, contururile energiei pot fi reprezentate fie în funcție de r, fie de valorile lui K. Reprezentarea apare sub forma unei diagrame bi-dimensionale. Explicarea pentru aspectul caracteristic al curbelor $N(E)$ poate fi ușor înțeles pe baza studiului diagramelor corespunzătoare conturului energetic.

Mulți factori care s-au neglijat în teoria simplă, trebuie luați în considerare pentru teoria completă a zonelor Brillouin și pentru calcularea curbelor $N(E)$ în cazul metalelor ce prezintă o valență mai mare ca unitate. De exemplu,

funcţiile de undă trebuiesc modificate pentru a fi în acord cu forma cunoscută a reţelei cristaline, să se ţină seama de influenţa reciprocă a electronilor de valenţă, natura electronilor de valenţă (*s*, *p* sau *d*) etc. Calculele curbelor $N(E)$ pentru formele mai simple ale cristalului de metal dovedesc o corelare între teorie şi experiment, mai bună în cazul metalelor monovalente.

2.2. ENERGIA DE LEGĂTURĂ ÎN METALE

Dificultăţile matematice asociate cu calculele energiei de legătură a unui metal sînt foarte mari, de aceea rezultate concordante s-au obţinut deocamdată pentru metalele alcaline (Li şi Na) *Energia de legătură a unui cristal este egală cu energia necesară disocierii cristalului în atomi neutri liberi.* În practică s-a determinat din căldura de sublimare. Din punct de vedere teoretic, energia unui cristal se consideră că este formată din energia cinetică şi potenţială a electronilor. Pentru un calcul cît mai exact trebuie ca în expresia energiei potenţiale să se introducă şi următorii termeni: a) *termenul Coulombian,* care reprezintă energia electrostatică datorată forţelor din nuclee, forţele dintre electroni şi forţelor dintre electroni şi nuclee; b) *termenul de schimb,* analog cu integralele de schimb care apar în expresia energiei legăturii covalente; c) *termenul de corelare,* care se referă la poziţiile relative ale electronilor. Diferiţi cercetători au folosit aproximări de calcul pentru a soluţiona problema.

1 — *Bloch* a încercat să calculeze energia orbitalilor din cristal (analog cu orbitalele moleculare) din combinarea liniară a orbitalelor atomice; luînd în considerare numai acei atomi care erau foarte apropiaţi unul de celălalt şi a neglijat toate integralele de acoperire. Calculele sale nu sînt în bună concordanţă cu datele experimentale.

2 — *Pauling şi Slater* au făcut cercetări folosind metoda de rezonanţă a lui *Heitler-London.*

3 — *Wigner şi Seitz* au avut realizări meritorii în acest domeniu. Metoda este cunoscută sub numele de *metoda celulară,* luînd în considerare energia unui electron într-o celulă atomică, apoi însumează termenii energetici pentru toţi electronii din cristal. Autorii consideră că reţeaua cristalină este împărţită în celule atomice prin plane corespunzătoare. Dacă se ia în considerare o reţea cubică centrat a unui metal alcalin, fiecare nucleu ocupă centrul unui cub, cu 8 nuclee vecine plasate în colţurile cubului, iar planurile bisectoare formează un octaedru în jurul nucleului central. Alte 6 nuclee vecine sînt ceva mai depărtate, iar planurile care îi separă de nucleul central au efectul tăierii colţurilor octaedrului. La o primă aproximare, poliedrul rezultat poate fi înlocuit cu o sferă de acelaşi volum. S-a presupus că fiecare sferă conţine un atom constînd dintr-un nucleu, cu un electron (de rază mică în cazul Na) şi un electron de valenţă. Reacţiile interelectronice dintre o sferă atomică şi alta sînt neglijabile, iar energia unui electron în sfera sa se consideră a nu fi afectate de vecinii săi.

Energia totală a cristalului este apreciată ca sumă a energiilor tuturor electronilor. Energia unui singur electron se consideră a fi formată din următorii doi termeni:

a) Energia electronului datorată poziției sale în atom, supusă condiției de limită cînd $d\psi/dr = 0$ la suprafața sferei (de rază r).

b) Energia electronului în cîmpul periodic al cristalului. Funcția de undă Bloch fiind:

$$\psi = e^{i(k+2\pi n/a)x}$$

Această funcție poate fi inclusă în ecuația lui Schrödinger și se obține o soluție pentru cazul cînd $K = 0$. Termenul energiei potențiale V este calculat pentru un electron în cîmpul nucleului și al miezului. Se poate calcula și energia corespunzătoare pentru E_0. Este greu de soluționat ecuația lui Schrödinger pentru K diferit de zero, dar printr-o aproximare grosieră energia E_k este

$$E_k = E_0 + \frac{h^2K^2}{8\pi^2 m_0} \tag{2.16}$$

Cantitatea $E_k - E_0$ se cunoaște sub numele de *energia Fermi*. Din ecuația (2.16) se constată că la o primă aproximare, energia Fermi este egală cu energia electronului liber. În cazul Na este o aproximare bună. În cazul general al altor metale, expresia devine

$$E - E_0 = \frac{h^2K^2}{8\pi^2 m^*}$$

Aici m^* reprezintă *masa electronică efectivă,* care pentru electronii liberi devine masa unui electron. Raportul m^*/m este diferit în cazul diferitelor metale; în cazul Li (1,53), pentru Na (0,94). Așa se explică faptul că aproximarea este bună în cazul sodiului (raportul m^*/m fiind aproape de unitate), folosind ecuația pentru electronul liber.

În cazul oricărei benzi de energie, energia Fermi are un maxim la marginea *zonei Brillouin*. Această stare energetică apare la *zero absolut* , iar la creșterea temperaturii se produce o estompare a stărilor energetice. De aceea discuția se face pentru cazul simplu, în condiții de zero absolut.

Energia *Fermi* dintr-o bandă de energie poate fi calculată în modul următor: se știe că fiecare orbital cristalin poate fi ocupat de doi electroni, numărul maxim de electroni în stările energetice disponibile este de două ori numărul stărilor energetice posibile. De aceea $n = 2N(E)$ și deci,

$$2N(E) = \frac{8}{3}\ \frac{\pi V}{h^3}\,(2m_0E)^{3/2}$$

De aceea:

$$E_{max}^{3/2} = \frac{3}{8}\ \frac{nh^3}{\pi V(2m_0)^{3/2}}$$

Energia totală a electronilor se exprimă astfel:

$$2\int_0^{E_{max}} EN(E)\,\mathrm{d}E = 2\int_0^{E_{max}} \frac{2\pi V}{h^3}(2m_0)^{3/2}E^{3/2}\,\mathrm{d}E =$$

$$= 2\left[\frac{2}{5}\cdot\frac{2\pi V}{h^3}(2m_0)^{3/2}E^{5/2}\right]_0^{E_{max}} = \frac{8\pi V}{5h^3}(2m_0)^{3/2}E_{max}^{5/2} = \frac{3}{5}\,nE_{max}$$

Energia totală a electronilor, reprezintă energia Fermi exprimată în termenii energiei electronilor liberi. De aceea energia Fermi E_F (energia Fermi per electron) este dată de:

$$E_F = \frac{3}{5}E_{max} = \frac{3}{5}\,\frac{h^2(K_{max})^2}{8\pi^2 m^*} \tag{2.17}$$

Energia per atom a unui cristal poate fi exprimată în termeni E_F, cînd:

$$E_k = E_F + E_0$$

De aceea energia de legătură totală per atom din cristal este:

$$= E_I + E_F + E_0$$

unde E_I = energie de ionizare se obține experimental, E_0 reprezintă o cantitate negativă ce rezultă din ecuația lui Schrödinger pentru $K = 0$ și E_F se poate obține din calculul de mai sus. Din aceste date se poate face un calcul al energiei de legătură per atom din cristal (tabelul 2.1).

Tabelul 2.1

Energia de legătură pentru Li și Na (kcal/mol)

Termeni energetici	Li	Na
Ionizarea atomului (E_I)	123,4	118,7
Orbitalul cristalin cel mai scăzut (E_0)	−206,0	−185,9
Energia total Fermi (E_F)	43,6	42,9
Total parțial ($E_I + E_0 + E_F$)	− 39,0	− 24,3
Termen Coulombian (E_C)	114,8	89,6
Termen de schimb (E_{ex})	− 90,2	− 69,2
Termen de corelare (E_{cor})	− 21,7	− 19,6
Total (calculat)	− 36,1	− 23,5
Total general (experimental)	− 37,3	− 26,0

S-au calculat energiile de legătură și pentru alte metale folosind aceeași metodă, dar rezultatele dovedesc o mare discrepanță între datele calculate și cele experimentale. Faptul că dimensiunile miezului se modifică, crescînd (exemplu la potasiu) poate modifica rezultatele energiei de legătură. Energia de legătură a fost calculată și de *P.O. Löwdin* folosind metoda LCAO de combinare a *funcțiilor de undă Bloch,* metodă ce a fost comentată și cu o arie redusă de aplicare.

În concluzie, putem spune că o trăsătură caracteristică a legăturii metalice este micșorarea energiei cinetice a electronului de valență din metal.

3

PROPRIETĂŢI CHIMICE ALE METALELOR

Proprietăţile chimice fundamentale ale elementelor chimice în general şi ale elementelor cu caracter metalic în special sînt valenţa şi caracterul lor electrochimic.

Valenţa este o proprietate, care variază în anumite limite în funcţie de natura elementului considerat. De exemplu pentru elementele aşa—zise reprezentative sau de tip *s* şi *sp*, valenţa este în general dată de numărul grupei din care face parte elementul şi cu foarte puţine excepţii aceasta reprezintă unica valenţă a elementului respectiv.

Pentru elementele tranziţionale de tip *d* sau *f*, însă, valenţa prezintă o gamă mult mai mare de variaţii ca o consecinţă a particularităţilor structurii electronice a acestor elemente.

Valenţa elementelor, sub aspectul capacităţii lor de a se combina cu alte elemente, fixează natura din punct de vedere stoichiometric a compuşilor pe care un element dat îi poate forma; caracterul electrochimic dă posibilitatea să se prevadă modul de desfăşurare al unui număr mare de reacţii la care participă un element dat, stabilind în acelaşi timp dacă o aumită reacţie este posibilă sau nu, fără să poată da indicaţii însă asupra condiţiilor în care aceasta se va desfăşura în mod practic.

Datorită faptului că valenţa elementelor cu caracter metalic atît sub aspectul capacităţii de combinare cît şi al naturii acesteia este tratată la caracterizarea diverselor grupe de elemente ca şi la capitolul *Metale tranziţionale* în cele ce urmează vor fi prezentate cîteva aspecte cu totul generale referitoare la cea de a doua proprietate chimică fundamentală a metalelor anume caracterul lor electrochimic.

Caracterul electrochimic al metalelor este o măsură directă a tendinţei acestora de a forma ioni în soluţie, conform reacţiei:

$$M + aq \longrightarrow M^{n+} + ne^-$$

Numeric această tendinţă este apreciată prin valoarea potenţialelor normale ale elementelor respective.

După cum se ştie nu este posibilă determinarea directă a diferenţei de potenţial, care se stabileşte între un electrod metalic şi soluţia conţinînd ionii acestuia. Pentru aceasta este necesară o celulă galvanică în care cel de

al doilea electrod este un electrod de referinţă al cărui potenţial este ales în mod convenţional zero. Drept electrod de referinţă este folosit electrodul normal de hidrogen. Diferenţa de potenţial măsurată între cei doi electrozi este potenţialul căutat. Dacă activitatea soluţiei este egală cu unitatea, potenţialul determinat este aşa numitul potenţial standard.

În general potenţialul care corespunde reacţiei de formare a unui ion dat, de exemplu: $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$ $\varepsilon^\circ = +0,76$ V este denumit şi potenţial de oxidare, deoarece el corespunde reacţiei de oxidare a sistemului respectiv. Potenţialul de electrodă, corespunde reacţiei de reducere: $Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$ $\varepsilon^\circ = -0,76$ V, fiind egal şi de semn contrar cu potenţialul de oxidare.

Pentru un metal dat energia de formare a ionilor solvataţi apreciată prin valoarea potenţialului de oxidare al acestuia, rezultă din însumarea variaţiei de energie în următoarele procese:

$$M(s) \longrightarrow M(g) \longrightarrow M^+(g) \longrightarrow M^+(aq)$$

E. sublimare *E. ionizare* *E. hidratare*

care global reprezintă procesul de formare al ionilor solvataţi.

După cum se ştie sublimarea şi ionizarea reprezintă procese endoterme, în timp ce hidratarea ionilor este un proces însoţit de degajare relativ mare de energie. Datorită acestui fapt, metalele care se caracterizează prin energii de sublimare sau de ionizare mari, prezintă o tendinţă redusă de a forma ioni, adică au caracter nobil. Acest lucru este ilustrat de valorile energiilor care însoţesc procesele menţionate pentru elementele potasiu şi argint.

	K	Ag
Energia de sublimare (kcal/mol)	22	67
Energia de ionizare	100	175
Energia de hidratare	−77	−113
	45	129

Pe baza celor discutate se poate aprecia că într-o grupă a sistemului periodic, puterea reducătoare a metalelor creşte cu descreşterea energiei lor de ionizare şi sublimare. Astfel de exemplu în grupa metalelor alcaline, puterea reducătoare creşte de la sodiu la cesiu. Potenţialul negativ, neobişnuit de mare al litiului (cel mai puţin electropozitiv element din grupă) este atribuit energiei de hidratare extraordinar de mare a ionului Li^+ caracterizat printr-un volum ionic mic.

Energia de hidratare este de asemenea factorul, pe baza căruia se pot explica potenţialele observate pentru elementele divalente calciu şi bariu, care au valori negative mai mari decît potenţialul de electrodă al sodiului, deşi energia lor de ionizare este mult mai mare.

În tabelul 3.1 sînt prezentate valorile potenţialelor de electrodă standard ale unor metale.

După cum se ştie, potenţialul de electrodă al unui metal depinde de concentraţia ionilor lui în soluţie şi anume un metal va acţiona ca un reducător cu atît mai puternic cu cît concentraţia ionilor lui în soluţie este mai mică şi invers va fi un reducător cu atît mai slab cu cît concentraţia ionilor lui este mai mare.

Tabelul 3.1

Potențialele de electrod standard ale metalelor

$Li^{+} + e^{-}$	Li	−3,02
$K^{+} + e^{-}$	K	−2,92
$Ba^{2+} + 2e^{-}$	Ba	−2,90
$Ca^{2+} + 2e^{-}$	Ca	−2,87
$Na^{+} + e^{-}$	Na	−2,71
$Mg^{2+} + 2e^{-}$	Mg	−2,40
$Al^{3+} + 3e^{-}$	Al	−1,66
$Mn^{2+} + 2e^{-}$	Mn	−1,10
$Zn^{2+} + 2e^{-}$	Zn	−0,76
$Cr^{3+} + 3e^{-}$	Cr	−0,51
$Fe^{2+} + 2e^{-}$	Fe	−0,44
$Cr^{3+} + e^{-}$	Cr^{2+}	−0,41
$Cd^{2+} + 2e^{-}$	Cd	−0,40
$Co^{2+} + 2e^{-}$	Co	−0,28
$Ni^{2+} + 2e^{-}$	Ni	−0,25
$Sn^{2+} + 2e^{-}$	Sn	−0,14
$Pb^{2+} + 2e^{-}$	Pb	−0,13
$2H_3O^{+} + 2e^{-}$ }	$2H_2O + H_2$	±0,00
$Cu^{2+} + e^{-}$	Cu^{+}	+0,17
$Sn^{4+} + 2e^{-}$	Sn^{2+}	+0,20
$Cu^{2+} + 2e^{-}$	Cu	+0,35
$Fe^{3+} + e^{-}$	Fe^{2+}	+0,75
$Ag^{+} + e^{-}$	Ag	+0,81
$Hg^{2+} + 2e^{-}$	Hg	+0,86
$2Hg^{2+} + 2e^{-}$	Hg_2^{2+}	+0,79
$Au^{3+} + 3e^{-}$	Au	+1,50
$Pt^{2+} + 2e^{-}$	Pt	+1,60
$Co^{3+} + e^{-}$	Co^{2+}	+1,80
$Pb^{4+} + 2e^{-}$	Pb^{2+}	+1,80

Datorită acestui fapt procese ca formarea de combinații complexe sau de produși greu solubili, care determină o scădere puternică a concentrației ionilor respectivi în soluție, determină modificări în potențialele de electrodă ale metalelor.

Astfel, în trecerea de la o soluție acidă la o soluție alcalină se observă deplasarea potențialelor de electrodă ale unor metale spre valori mai negative, ceea ce este echivalent unei acțiuni reducătoare mai puternice (respectiv unei acțiuni oxidante mai reduse). Din această categorie fac parte metalele, pentru care este caracteristică proprietatea de a forma hidroxo complecși sau hidroxizi greu solubili, ambele procese conducînd la scăderea concentrației în ioni metalici. De exemplu în soluție alcalină, aluminiul, zincul și staniul se comportă ca reducători mai puternici ($\varepsilon_0 = -2,35$; $-1,22$ respectiv $-0,91$ V) decît în soluție acidă ($\varepsilon_0 = -1,66$; $-0,76$ respectiv $-0,14$ V). Acest lucru este deosebit de important pentru anumite scopuri preparative. De asemenea elemente ca paladiu și platina sînt mult mai puțin nobile în soluție alcalină ($\varepsilon_0 = +0,07$ respectiv $+0,15$ V) decît în soluție acidă ($\varepsilon_0 = +0,99$ respectiv $+1,20$ V). Acest lucru trebuie avut în vedere la folosirea unor creuzete din astfel de materiale pentru topiri alcaline.

Merită de asemenea să fie menționat faptul că potențialele de oxidare ale unor specii ionice ale metalelor grele sînt mai negative, respectiv mai

puţin pozitive în soluţie alcalină decît în soluţie acidă. Această comportare este o consecinţă a tendinţei mai pronunţate a ionilor în stări de valenţă superioară de a forma hidroxizi (oxizi hidrataţi), hidroxo-complecşi sau alte specii ionice, comparativ cu ionii în stări de valenţă inferioară, ceea ce determină o scădere pronunţată a concentraţiilor lor.

Un efect asemănător aceluia exercitat cu ionii OH^- asupra potenţialelor de electrodă ale metalelor, pot avea şi alţi generatori de complexi sau agenţi de precipitare, ca de exemplu F^-, Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, NH_3 etc.

Prezenţa unor astfel de ioni în soluţie, determină prin formarea combinaţiilor complexe sau a combinaţiilor greu solubile, deplasări uneori considerabile ale potenţialelor de ionizare ale metalelor sau ale ionilor lor.

Astfel de exemplu într-o soluţie de cianură alcalină argintul ($\varepsilon_0 = +0,81$ V) se comportă ca un metal mai puţin nobil decît staniul sau plumbul în soluţie acidă [$Ag + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + e$; $\varepsilon_0 = -0,31$]. De asemenea oxidarea fierului (II) la fier (III) în stare complexată de exemplu $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3+} + e$ ($\varepsilon_0 = +0,36$ V) are loc mult mai uşor decît în condiţiile prezenţei speciilor ionice simple ($\varepsilon_0 = +0,75$ V)

După cum se ştie cuprul metalic nu reacţionează cu soluţii acide, afară de cazul acizilor cu caracter oxidant cum este acidul azotic. Cu toate acestea, în prezenţa unor liganzi care pot forma cu ionul Cu^+, combinaţii complexe stabile, reacţia are loc. Astfel de exemplu cu soluţia apoasă de acid clorhidric care conţine uree (cuprul formează cu ureea combinaţii complexe foarte stabile) cuprul reacţionează cu dezvoltare de hidrogen.

Apare evident faptul că puterea reducătoare sau oxidantă a unui element dat sau a speciilor lui ionice, nu este o mărime constantă a acestora, deoarece în afară de concentraţia ionilor, această proprietate mai depinde şi de natura partenerului. Datorită acestui fapt, noţiuni ca reducători sau oxidanţi slabi şi puternici au un caracter relativ.

De exemplu în soluţie alcalină, oxigenul ($\varepsilon_0 = +0,40$ V) poate oxida fierul (II) la fier (III) [$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e$; $\varepsilon_0 = -0,56$ V] dar nu poate oxida argintul (I) la argint (II) [$Ag_2O + 2OH^- \rightleftharpoons 2AgO + H_2O + 2e$, $\varepsilon_0 = +0,60$ V]. În consecinţă oxigenul este un oxidant numai pentru fierul (II).

Pe baza potenţialelor de oxidare ale metalelor, se poate explica de asemenea variaţia unor proprietăţi ale acestora şi se poate prevedea modul de desfăşurare al unui număr mare de reacţii de oxidare sau reducere, la care participă aceste metale.

Astfel metalele situate la începutul seriei, se caracterizează prin acţiune reducătoare deosebit de puternică, metale aşa zise „nenobile“ în timp ce metalele de la sfîrşitul seriei sînt mult mai greu de oxidat, metale *nobile*, iar ionii lor acţionează ca oxidanţi puternici.

Apare evident faptul că specia ionică a unui metal dat poate fi redusă numai de un metal cu potenţial mai negativ şi oxidată numai de un element cu potenţial mai pozitiv.

Un caz special este reducerea ionului *hidroniu* (H_3O^+) la hidrogen elementar, adică dezvoltarea hidrogenului dintr-o soluţie acidă, alcalină sau din apă pură în urma reacţiei lor cu metalele.

Pe baza celor discutate, este de aşteptat ca toate metalele cu potenţiale standard negative, adică de la plumb la litiu, să reacţioneze cu acizii (la $pH = 0$, condiţii în care ε_0 pentru sistemul $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ este zero) cu dezvoltare de hidrogen elementar.

Puterea reducătoare a elementelor situate la dreapta hidrogenului, de exemplu Cu, Ag etc., este insuficientă pentru a determina descărcarea ionilor de hidroniu. Datorită acestui fapt, în mod normal aceste elemente nu se dizolvă în acizi cu dezvoltare de hidrogen. Din contră ele pot fi separate din soluţiile sărurilor lor cu hidrogen (sub presiune).

Cu toate acestea experimental se constată faptul că unele metale cu potenţiale de electrodă negative (de exemplu nichel, crom etc.) reacţionează foarte greu cu acizii. Această comportare este atribuită energiilor de activare mari ale reacţiilor respective. În alte cazuri absenţa unei astfel de reacţii poate fi atribuită faptului că sarea greu solubilă, care rezultă în urma reacţiei metalului cu acidul, acţionează ca un strat protector la suprafaţa metalului, împiedicînd atacarea mai departe a acestuia. Astfel de exemplu plumbul nu reacţionează cu acidul sulfuric diluat, deoarece sulfatul de plumb care se formează în urma reacţiei: $Pb + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2$, are rolul unui astfel de strat protector.

Pentru sistemul $1/2H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$, variaţia potenţialului în funcţie de concentraţia în ioni de hidrogen a soluţiei, este dată de relaţia:

$$\varepsilon = 0{,}05916 \cdot \log(H_3O^+) \text{ sau } \varepsilon = 0{,}05916 \cdot pH$$

Rezultă că în apă pură ($pH = 7$) potenţialul unui electrod de hidrogen devine $-0{,}414$ V, ca o consecinţă a scăderii concentraţiei ionilor de hidroniu, faţă de soluţia acidă. Datorită acestui fapt este de aşteptat ca metalele mai puţin nobile decît cadmiul ($\varepsilon = -0{,}40$ V) să reducă ionii de hidrogen ai apei la hidrogen elementar.

Cu toate acestea se constată că multe metale (de exemplu magneziu, aluminiu, zincu) ale căror potenţiale se încadrează în limitele menţionate, nu descarcă ionii de hidrogen ai apei. Această comportare este o consecinţă a faptului că hidroxidul metalului, care se formează în urma reacţiei

$$M + nH_2O \longrightarrow M(OH)_n + n/2H_2$$

se depune pe suprafaţa metalului şi acţionează ca un strat protector, greu solubil care împiedică desfăşurarea mai departe a reacţiei. Dacă stratul protector de hidroxid, este îndepărtat prin dizolvare, dezvoltarea de hidrogen continuă.

Metalele care formează hidroxizi uşor solubili, ca metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, reacţionează cu apa energic cu dezvoltare de hidrogen.

Hidroxizii unor metale ca aluminiu, zinc, crom se dizolvă în soluţii puternic alcaline, cu formarea unor hidroxo-complecşi, solubili.

Pe baza relaţiei menţionate mai sus, se poate stabili uşor, că în soluţie puternic alcalină ($pH = 14$) potenţialul unui electrod de hidrogen devine $-0{,}828$ V, ca o consecinţă a scăderii concentraţiei ionilor de hidroniu. Aceasta înseamnă că potenţialul unui sistem redox la care participă ioni de hidroniu, devine cu 0,828 V mai negativ, la trecerea de la mediu acid ($pH = 0$) la mediu alcalin ($pH = 14$). dacă ceilalţi componenţi ai sistemului rămîn neschimbaţi.

Pe baza acestor considerente ar fi de aşteptat ca toate metalele cu potenţiale de electrodă mai negative decît —0,82 să dezvolte hidrogen dintr-o soluţie alcalină. Pentru motivul menţionat mai sus însă, numărul acestor elemente este limitat la zinc şi aluminiu [$\varepsilon = -1{,}22$ respectiv $-2{,}35$ V, potenţiale valabile pentru soluţii bazice:

$$Al + 4OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^- + 3e \text{ respectiv } Zn + 4OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e].$$

Din cele discutate reiese că pe baza potenţialelor de electrodă ale metalelor, se poate stabili dacă o anumită reacţie este posibilă sau nu. Este important de subliniat faptul că de multe ori reacţii care sînt posibile în sensul menţionat, nu au loc cu viteză apreciabilă din cauza energiilor de activare mari.

3.1. COROZIUNEA METALELOR

Prin coroziune în general se înţeleg procesele de degradare şi deteriorare a metalelor, sau a obiectelor metalice, sub acţiunea vecinătăţii lor. Cauza acestor modificări nedorite ale metalelor sînt reacţii chimice şi în special electrochimice, care pornesc de la suprafaţa metalului respectiv.

Faptul că multe metale reacţionează cu vecinătatea lor este cunoscut de multă vreme. Astfel, fierul rugineşte, argintul îşi pierde luciul, cuprul capătă o patină, aluminiul se oxidează (formînd un strat foarte subţire de oxid, care împiedică reacţia mai departe), zincul şi plumbul îşi pierd treptat luciul metalic etc.

Toate aceste modificări suferite de metale sînt o consecinţă a coroziunii lor.

Cu excepţia metalelor aşa zise nobile, toate celelalte metale sînt nestabile în contact cu aerul atmosferic. Modul în care se manifestă această nestabilitate, ca şi gradul în care ea apare, depinde atît de natura metalului cît şi a vecinătăţii lui.

Apare evident faptul că din punct de vedere economic coroziunea metalelor prezintă o importanţă extraordinar de mare. De stabilitatea metalelor în condiţiile atmosferice depinde stabilitatea ustensilelor fabricate din acestea.

Instabilitatea metalelor în contact cu atmosfera este determinată de reacţii de transfer de sarcină, care au loc la interfaţa lor. Din punct de vedere chimic coroziunea metalelor se bazează pe o reacţie de forma:

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne$$

După modul în care se produce acest proces se distinge între coroziunea chimică şi electrochimică.

În procesul de corosiune pur chimică are loc un transfer direct de electroni între elementele care reacţionează fără să fie necesar un electrolit.

Coroziunea electrochimică se caracterizează prin producerea unor elemente galvanice, pentru care este necesară prezența unei soluții de electrolit.

În comparație cu coroziunea electrochimică, coroziunea chimică prezintă o însemnătate mult mai mică. Coroziunea electrochimică este rezultatul apariției unor elemente locale (microelemente) la suprafața metalului. Dintre principalele cauze care determină apariția elementelor locale pot fi menționate:

— impurificări cu metale mai nobile, oxizi ai metalelor etc.;

— heterogenități chimice de exemplu: existența mai multor faze;

— heterogenități fizice, care pot să apară ca urmare a unui tratament mecanic sau termic neuniform.

Pentru a ilustra un astfel de proces, în cele ce urmează se va considera cazul unui metal nenobil, de exemplu fierul, în contact cu un metal mai nobil de exemplu cuprul.

Pe baza poziției lui în seria tensiunilor electrochimice ar fi de așteptat ca fierul să reacționeze cu apa cu dezvoltare de hidrogen, conform reacției:

$$Fe + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

Cu toate acestea așa cum s-a arătat la capitolul „Proprietăți chimice ale metalelor", reacția menționată are loc încet. Această comportare este o consecință în primul rînd a tensiunii de descărcare a hidrogenului pe fier, în al doilea rînd a faptului că hidroxidul format are rolul unui strat protector care împiedică reacția mai departe. Cu alte cuvinte fierul, cel puțin într-o formă foarte pură prezintă o anumită pasivitate naturală.

Dacă însă un astfel de metal este în contact cu un alt metal mai nobil, de exemplu cuprul, pe care hidrogenul prezintă o tensiune de descărcare mai mică, reacția de degradare a metalului are loc mult mai ușor.

În domeinul catodic reprezentat de metalul mai nobil, au loc reacțiile:

$$2H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2OH^-$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \uparrow$$

iar în domeniul anodic reprezentat de fier:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$$

adică fierul trece în soluție.

Procesul de coroziune este într-o mare măsură influențat de prezența unor substanțe care constituie uneori componente ale atmosferei cum sînt dioxidul de carbon, dioxidul de sulf și chiar oxigenul. Primele două substanțe care au caracter de anhidride acide, grăbesc procesul de coroziune electrochimică în două moduri și anume: indirect prin dizolvarea straturilor protectoare formate în urma reacției metalului cu electrolitul, de exemplu:

$$Fe(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$$

ca și direct determinînd o dezvoltare mai mare de hidrogen în domeniul catodic.

Oxigenul atmosferic poate acţiona ca depolarizant catodic, primind electroni direct de la domeniul catodic, conform reacţiilor:

$$4H^+ + O_2 + 4e \longrightarrow 2H_2O \text{ (în mediu acid)}$$

$$2H_2O + O_2 + 4e \longrightarrow 4OH^- \text{ (în mediu neutru sau alcalin)}$$

În modul acesta procesul de coroziune este accelerat în măsură considerabilă.

Pe baza celor discutate ar fi de aşteptat ca un metal ultra pur să fie necorodabil.

Cu toate acestea se constată că un metal se poate coroda chiar în această stare de puritate, adică independent de prezenţa sau absenţa unor impurităţi sau a unor heterogenităţi pe suprafaţa lui. În aceste cazuri coroziunea este consecinţa unor reacţii de transfer de sarcină (reacţia de disolvare a metalului şi anumită reacţie de acceptare de electroni), care se produc simultan şi în direcţii opuse la interfaţa metal-înconjurare.

Pentru ca cele două procese să aibă loc simultan este necesar şi suficient ca diferenţa de poteţial la interfaţă să fie mai pozitivă decît potenţialul de echilibru al reacţiei $M^{n+} + ne \longrightarrow M$ şi mai negativă decît potenţialul de echilibru al reacţiei de acceptare a electronilor, la care participă acceptorii prezenţi în soluţie:

$$A + ne \longrightarrow D$$

Drept substanţă A, care să aibă rolul de a consuma electronii rezultaţi în urma reacţiei de dizolvare a metalului, poate funcţiona orice specie acceptoare de electroni prezentă în electrolitul care este în contact cu metalul respectiv.

Oxigenul dizolvat şi ionii hidroniu H_3O^+ prezenţi în mod obişnuit în soluţie apoasă pot funcţiona ca acceptori de electroni. Datorită acestui fapt desvoltarea hidrogenului şi reducerea oxigenului sînt reacţiile de acceptare cele mai comune în coroziune:

$$2H_3O^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O + H_2 \text{ (soluţie acidă)}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O \text{ (soluţie acidă)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \text{ (soluţie alcalină)}$$

Prima reacţie este caracterizată printr-un potenţial de echilibru E_e, $H^+/H_2 = -0{,}059\,pH$ iar a treia printr-un potenţial E_e, $O_2/OH^- = 1{,}23 - 0{,}059\,pH$. Aceasta înseamnă că într-o soluţie de acelaşi pH, ultimul potenţial este cu 1,23 V mai pozitiv decît primul. Pe baza acestor date ar fi de aşteptat ca reacţia de reducere a oxigenului să fie preferată. În realitate însă pentru stabilirea reacţiei determinante în procesul de coroziune trebuie să se ţină seama şi de alţi factori.

În condiţiile în care electrolitul conţine şi alte specii dizolvate sînt posibile şi alte reacţii de acceptare de electroni.

Datorită pericolului pe care coroziunea metalelor îl prezintă, protecţia împotriva acestui proces de degradare a cunoscut o atenţie cu totul deosebită.

Protecţia împotriva coroziunii poate fi realizată prin:

— acoperire;

— polarizare catodică;

— întrebuinţarea inhibitorilor.

Acoperirea suprafeţelor metalice împotriva coroziunii se poate realiza în mai multe moduri; se cunosc acoperiri metalice şi nemetalice.

Acoperirile metalice pot fi realizate cu un metal mai nobil (de exemplu cupru pe fier) sau cu un metal mai puţin nobil (de exemplu zinc pe fier). În primul caz acoperirea este eficientă numai în măsura în care aceasta este compactă. Apariţia unor crăpături sau pori favorizează apariţia unor elemente locale, care după cum s-a arătat determină coroziunea.

Acoperiri nemetalice se pot realiza prin straturi oxidice, prin straturi de săruri sau prin emailuri şi glazuri.

4

ALIAJE

Întrebuinţările metalelor se bazează pe proprietăţile lor fizice şi chimice, dar de asemenea — şi mai ales — pe proprietăţile lor mecanice (maleabilitate, ductilitate, rezistenţă mecanică, flexibilitate, duritate, fragilitate).

Foarte rar însă, metalele pure prezintă calităţile necesare numeroaselor aplicaţii moderne, de aceea se aliază în diferite moduri.

Aliajele sînt amestecuri solide omogene sau heterogene conţinînd două sau mai multe metale.

Acestea se obţin prin topirea metalelor şi lăsînd să se răcească amestecul, dar se poate şi încălzi la o temperatură inferioară temperaturii de topire a unuia dintre ele sau a amîndoura (aliajul aur-platină prin acţiunea aurului topit asupra platinei, respectiv cementarea fierului cu carbon, pe o anumită adîncime, cînd are loc o difuziune a acestuia în fier). În anumite cazuri se pot obţine direct aliaje plecînd de la minereuri complexe (de ex. obţinerea ferocromului sau ferotitanului din cromit, respectiv ilmenit) sau prin adăugarea unor cantităţi anumite de feroaliaje — ferocrom, feronichel, feromangan etc, — după decarburarea fontei, pentru obţinerea oţelurilor speciale).

Se obţin cîteodată aliaje prin electroliza unui amestec de două săruri (aliaj Ni-Mg, alame etc.) sau prin depunerea unui metal pe un electrod al altui metal (amalgam).

Sînt rare cazurile metalelor, care nu se amestecă în stare topită, cum ar fi Fe-Al, Al-Sb, Fe-Pb.

Există unele cazuri, cînd într-un anumit domeniu de concentraţii metalele nu sînt miscibile (Cu-Pb, Pb-Zn) dar acest domeniu poate fi micşorat prin ridicarea temperaturii.

După solidificarea topiturii a două sau mai multe metale, se formează aliaje, cu o structură mai mult sau mai puţin complicată. Pentru fazele solide în cazul a două metale se deosebesc următoarele cazuri caracteristice:

1. Miscibilitate totală în fază lichidă, dar lipsa unei miscibilităţi în fază solidă, cînd se separă ambii componenţi (amestec eutectic al componenţilor puri).

2. Miscibilitate totală în fază lichidă şi totală sau parţială în fază solidă (soluţii solide sau cristale mixte).

3. Miscibilitate totală în fază solidă şi formarea unei combinaţii intermetalice sau a unei faze intermediare.

Însă numai foarte rar se observă fiecare caz separat; de obicei, în unele domenii de concentrații se formează soluții solide, în altele eutectice sau combinații intermetalice și eutectice, astfel că diagramele de solidificare sînt destul de complicate.

Din studiul proprietăților fizico-mecanice ale acestor sisteme intermetalice s-a constatat că ele au proprietăți calitativ superioare, în comparație cu componenții. Temperatura de topire a aliajelor este de foarte multe ori mai joasă decît a componentului cel mai ușor fuzibil, de ex. un aliaj de Pb—Sn—Bi—Cd (luate într-un anumit raport între ele) se topește la 75°, pe cînd punctul de topire al staniului (componentul cel mai ușor fuzibil) este de 232°C.

Dimpotrivă, duritatea aliajelor este de obicei mai mare decît a componenților. O duritate și rezistență deosebit de mare se întîlnește în cazul soluțiilor solide, cît și a combinațiilor intermetalice.

Din acest motiv s-a impus cu timpul îmbunătățirea metodologiei și tehnicii de cercetare a acestor sisteme intermetalice, simpla analiză chimică fiind insuficientă.

Cu studiul proprietăților și structurilor aliajelor metalice se ocupă metalografia, ramură a metalurgiei fizice, folosind în acest scop o serie de metode fizico-chimice. În mod curent se folosesc analiza microscopică, analiza termică și analiza roentgenografică. Dar se studiază și variația unor proprietăți fizice ca densitate, coeficient de dilatare, susceptibilitate magnetică, conductivitate electrică, potențial electrochimic etc., în funcție de compoziția aliajelor.

Rezultatele cercetării sînt prezentate într-o diagramă „Compoziție-proprietate", care permite stabilirea prezenței transformărilor, a naturii acestora și a compoziției produșilor rezultați. În cazul în care proprietatea care se studiază este temperatura de topire, diagramele de stare se numesc de solidificare, iar metoda de studiu este analiza termică.

Analiza termică se bazează pe examinarea curbelor de răcire (timp-temperatură) a amestecurilor topite pentru toate proporțiile componenților.

În cele ce urmează se vor discuta cîteva cazuri simple de aliaje binare.

4.1. ALIAJE BINARE

4.1.1. ALIAJUL BINAR CARE PRIN CRISTALIZARE, LA RĂCIRE SEPARĂ METALE PURE

Se pot prezenta două cazuri:

a) **Metalele A și B sînt complect miscibile în stare topită.**

Curba de răcire poate prezenta două aspecte (fig. 4.1, a și b):

Curba *1* prezintă un punct unghiular *c*, pentru o temperatură t_1, la care începe solidificarea (căldura degajată prin solidificare compensează parțial

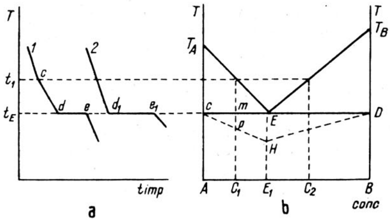


Fig. 4.1. Aliaje cu eutectic:
a — curbe de răcire; *b* — diagrama de echilibru pentru un sistem binar cu eutectic.

căldura pierdută prin radiație, astfel că răcirea încetinește), iar la o anumită temperatură t_E, un palier *de*, la capătul căruia se termină solidificarea. Temperatura t_1 variază cu compoziția inițială a amestecului, pe cînd temperatura t_E rămîne constantă. A doua curbă prezintă numai la temperatura t_E un palier d_1e_1, mai lung decît cel anterior, care corespunde la o singură compoziție E_1 a amestecului. Această valoare constantă a compoziției și a temperaturii de solidificare a condus mai de mult la concluzia că s-ar forma un compus definit; însă studiul micrografic a arătat că este vorba de o juxtapunere a celor două elemente *A* și *B*, cristalizînd în același timp și totdeauna în aceleași proporții. Aceste amestecuri se numesc amestecuri eutectice. Dacă rezultatele obținute pentru diferite amestecuri sînt grupate într-o diagramă concentrație-temperatură, atunci avem diagrama din fig. 4.1, b. Ramura T_AE, care pleacă din punctul de solidificare t_E a eutecticului, corespunde temperaturilor *t* pentru toate amestecurile a căror compoziție C_1 este intermediară între *A* pur și compoziția eutectică E_1; amestecul topit conține un exces din *A* față de E_1, acest exces din *A* cristalizînd mai întîi singur (partea cd din curba de răcire) pînă în momentul cînd lichidul atinge compoziția E_1.

Ramura T_BE, care pleacă din punctul de solidificare al metalului *B* pur și se termină în *E*, corespunde temperaturilor *t* pentru toate amestecurile a căror compoziție C_2 este intermediară între *B* și E_1; amestecul topit conține un exces din *B* față de E_1, acest exces cristalizînd mai întîi singur, pînă cînd topitura atinge compoziția E_1.

Dreapta *CD*, care trece prin punctul *E* este locul punctelor unde se termină solidificarea prin cristalizarea eutecticului.

Într-un mod general se numește *liquidus* locul punctelor unde începe solidificarea (ramurile T_AE și T_BE) și *solidus* locul punctelor unde se termină solidificarea (dreapta *CD*). Importanța palierului eutectic corespunzînd fiecărei concentrații este indicată prin lungimile *mp* proporționale cu palierele *de*, lungimi care ajung pînă la liniile *CH* și *DH*, *EH* fiind proporțional cu palierul de solidificare d_1e_1 al eutecticului. Aliajele binare Pb-Sn, Bi-Cd, Sb-Pb, Zn—Cd, Al—Si, aparțin acestui tip descris mai sus.

b) **Metalele A și B prezintă lacune de miscibilitate în stare topită.** Metalele *A* și *B* sînt incomplet miscibile, în anumite proporții și pentru anumite temperaturi. Atunci se pot forma două straturi, unul fiind o soluție de *A* în *B*, iar celălalt o soluție de *B* în *A*. Acesta este cazul aliajelor de zinc și plumb (fig. 4.2). Curba *DMB* reprezintă solubilitatea reciprocă a celor două metale; aceasta este destul de mică în apropierea temperaturii de topire a metalului, dar crește cu temperatura. Deasupra unei temperaturi *T* (935°), numită

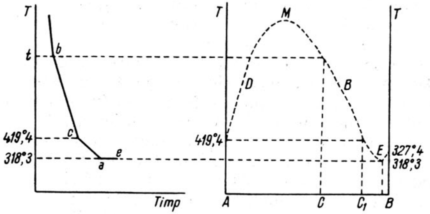


Fig. 4.2. Sistem binar cu lacune de miscibilitate în stare topită.

temperatură critică de miscibilitate, solubilitatea este completă, cele două metale topite putînd să se amestece în toate proporțiile. Soluțiile de zinc în plumb pot să depună un eutectic *E* cu 98,5% Pb.

Dacă se răcește un amestec lichid omogen de compoziție *C*, la temperatura *t*, acesta se separă în două straturi, unul format dintr-o soluție de plumb în zinc, iar celălalt dintr-o soluție de zinc în plumb, mai dens decît primul. Formarea acestor straturi apare, pe curba de răcire, sub forma unui punct unghiular *b*, în general foarte puțin accentuat. Pe măsură ce se continuă răcirea, compoziția acestor două straturi variază gradat în funcție de solubilitățile reciproce la diferite temperaturi. La temperatura de 419°,4 se depune zinc (punctul unghiular *c*, mult mai accentuat decît cel precedent); cînd lichidul rămas va atinge un conținut de 98,5% plumb atunci se depune eutecticul *E*, la 318°,3 (palierul *a*e).

4.1.2. METALELE *A* ȘI *B* FORMEAZĂ SOLUȚII SOLIDE RECIPROCE

Solubilitatea reciprocă a metalelor în stare solidă variază foarte mult și anume poate fi foarte redusă (metale nemiscibile în stare solidă) și poate să ajungă pînă la miscibilitate completă, și în acest caz se formează soluții solide sau cristale mixte. Solubilitatea reciprocă depinde de o serie de factori și anume cele două metale să aibă aceiași rețea cristalină (sau foarte asemănătoare), valori apropiate pentru razele atomice (diferența să fie sub 12%, *Hume Rothery*) și proprietăți chimice asemănătoare.

Aceste soluții solide rezultă prin substituția atomilor unui metal, în nodurile rețelei cristaline, prin atomii celuilalt metal. Se mai numesc soluții solide de substituție pentru a le deosebi de altele numite soluții solide interstițiale sau de inserție (cînd componentul cu rază atomică mult mai mică pătrunde în golurile — interstițiile — rețelei celuilalt component, ca de exemplu în cazul aliajelor Fe-C-fonte și oțeluri).

În cazul soluțiilor solide de substituție, această substituție poate să fie dezordonată (repartiția statistică a atomilor) sau ordonată.

Starea ordonată există la temperatură joasă și este deranjată la temperatură ridicată prin efecte de agitație termică; la răcire există o temperatură critică, care este aceea la care apare ordinea.

În cele ce urmează se vor studia două cazuri simple de soluții solide.

a) **Metalele A și B, izomorfe sînt complect miscibile în stare solidă.** Curba de răcire a amestecului topit are forma din fig. 4.3 a cu două puncte unghiulare, unul *d* la momentul cînd începe solidificarea, la o temperatură t_1 variabilă cu compoziția amestecului, și celălalt *e*, corespunzător sfîrșitului solidificării la o temperatură t_2, care variază de asemenea cu compoziția amestecului. Trecînd toate rezultatele obținute, pentru diferite amestecuri, într-o diagramă unică și anume pe abscise concentrațiile și pe ordonate temperaturile t_1, t_2, corespunzătoare se obține, diagrama din fig. 4.3, b. Aceasta se compune din două curbe, una T_ALT_B, *liquidus*, corespunzînd temperaturilor t_1, cealaltă T_AST_B, *solidus*, corespunzînd temperaturilor t_2, care ajung amîndouă la temperaturile de solidificare T_A a metalului *A* și T_B a metalului *B*. Să presupunem că se răcește un amestec topit de compoziție *C* și să examinăm starea sistemului la o temperatură *t'* cuprinsă între t_1 și t_2, la care numai o parte din amestec s-a solidificat. Dacă răcirea a fost suficient de lentă pentru ca să se stabilească echilibrul, atunci partea solidificată va avea compoziția C_1, diferită de compoziția inițială *C*, iar partea lichidă va avea o compoziție C_2, de asemenea diferită de *C*.

După solidificare completă, amestecul va reveni la compoziția inițială *C*. Metalele *A* și *B* difuzează unul în celălalt, în stare solidă, ca și în stare lichidă.

Diagramele sistemelor binare izomorfe pot să prezinte de asemenea un maxim (*M*) și un minim (*m*), (fig. 4.4).

Curbele de solidificare sînt la fel, ca în cazul precedent, numai că la maxim și la minim, curba nu prezintă decît un palier de solidificare, ca în cazul unui metal pur.

Soluțiile solide binare sînt foarte frecvente, ca de ex. aliajele Ni-Cu, Bi-Sb (de tipul 4.3, b), Au-Cu, Cu-Mn, de tipul 4.4, cu minim.

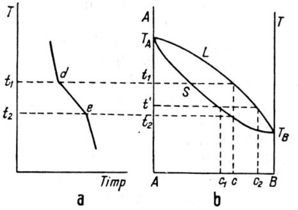


Fig. 4.3. Serii continue de soluții solide: *a* — curbe de răcire; *b* — diagrama de echilibru.

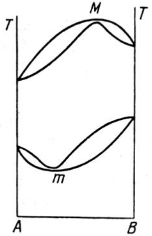


Fig. 4.4. Soluții solide în sistem binar cu maxime și minime.

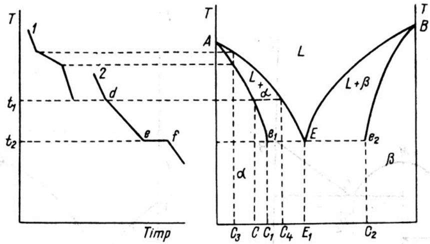


Fig. 4.5. Sistem binar cu lacune de miscibilitate în stare solidă:
a — curbe de răcire; *b* — diagrama de echilibru.

b) **Metalele A și B formează soluții solide în raporturi limitate.** În aceste cazuri diagramele de echilibru prezintă lacune de solubilitate. Acesta este cazul aliajului de Cu-Ag (fig. 4.5). *Curba liquidus* se compune din două ramuri *AE* și *BE*, care se reunesc într-un punct *E*, ce corespunde unui eutectic format din cele două feluri de cristale mixte, la limitele concentrațiilor lor. Curba solidus cuprinde ramura Ae_1, care corespunde la depunerea de cristale mixte e_1, asemănătoare cristalelor de argint și ramura Be_2, care corespunde depunerii de cristale mixte e_2 asemănătoare cristalelor de cupru; punctele e_1 și e_2 corespund concentrațiilor limită C_1 și C_2 a fiecăreia dintre speciile de cristale mixte.

Curba de răcire a unui aliaj a cărui concentrație C_3 în argint este inferioară lui C_1 sau superioară lui C_2, va fi de forma 1 (fig. 4.5),.
Curba de răcire a unui aliaj a cărei compoziție C_4 este intermediară între C_1 și C_2 va fi de *forma* 2. Ea prezintă mai întîi un punct unghiular *d* la temperatura t_1, la care începe solidificarea prin depunerea de cristale mixte de compoziție C; în timpul răcirii dela t_1 la t_2, primele cristale α se îmbogățesc în cupru pînă la compoziția limită C_1, în timp ce lichidul atinge compoziția E_1; palierul *ef* corespunde depunerii eutecticului format din cristalele limită e_1 și e_2, de compoziție C_1 și C_2.

4.1.3 METALELE A ȘI B POT FORMA UN COMPUS INTERMETALIC

În cazul cînd metalele *A* și *B* formează un compus *AmBn*, acesta va putea să formeze cu *A* și cu *B* fie amestecuri eutectice (*A* cu *AmBn* și *B* cu *AmBn*), fie soluții solide. Atunci diagramele vor corespunde în mod frecvent cu juxtapunerea diagramelor precedente.

În cele ce urmează se va examina numai cazul simplu, cînd compusul *AB* formează amestecuri eutectice cu *A* și cu *B*.

a) **Compusul AmBn se topește fără descompunere.** Diagrama (fig. 4.6) va fi juxtapunerea a două diagrame de tipul studiat în primul caz (amestec

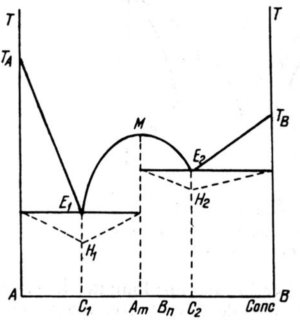


Fig. 4.6. Sistem binar cu compus intermetalic stabil.

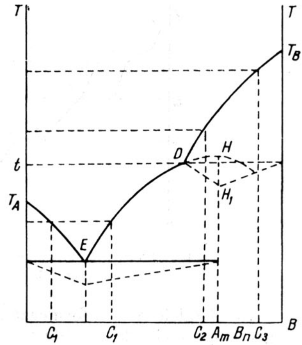


Fig. 4.7. Sistem binar cu compus intermetalic instabil.

eutectic). Se observă un maxim M, a curbei *liquidus* $T_AE_1ME_2T_B$, care indică formarea compusului intermetalic și două eutectice E_1 (format din A cu $AmBn$) și E_2 ($AmBn$ cu B).

Curbele de răcire vor fi de tipul acelora din cazul cînd metalele formează un amestec eutectic (v. pag. 66). Ele vor prezenta, în general, un punct unghiular c și un palier de corespunzător separării eutecticului; pentru concentrațiile eutectice C_1 și C_2 și pentru compusul $AmBn$, punctul unghiular c dispare, rămînînd numai palierul d_1e_1. Ca exemplu avem aliajul Mg-Pb, care dă Mg_2Pb și aliajul Mg-Zn, care dă $MgZn_2$.

b) **Compusul** AmBn **se descompune înainte de topire.** În acest caz curba liquidus prezintă un punct singular D, care se numește punct de tranziție sau peritectic (fig. 4.7). Maximumul corespunzător compusului $AmBn$ devine virtual. De-a lungul curbei T_AE se depune metalul A, iar de-a lungul curbei DE se depune $AmBn$, care se descompune la o temperatură t, corespunzătoare punctului D; de-alungul curbei DT_B se depune metalul B.

4.2. FAZE INTERMEDIARE

În afară de soluțiile solide care se bazează pe substituția izomorfă nelimitată sau limitată și combinațiile intermetalice cu compoziții stoichiometrice definite, există un alt tip de faze solide, stabile numai între anumite limite de compoziție și temperatură, numite *faze intermediare*.

Aceste faze apar în aliajele binare formate de un metal tranzițional (în special Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Pt, Rh) cu metale din grupa II b (Zn, Cd, Hg), III a (Al), IV b (Si, Sn, Pb) și se caracterizează prin aceea că fazele

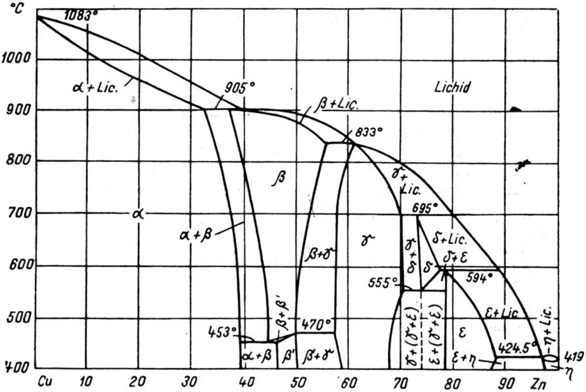


Fig. 4.8. Diagrama de echilibru a aliajelor cupru-zinc (alame).

intermediare ale fiecărui sistem se deosebesc prin compoziția lor, dar se observă adeseori aceleași structuri și înainte de toate, în foarte multe cazuri, la schimbarea continuă a compoziției se observă o succesiune anumită regulată a structurilor. Dacă în sistemele de aliaje, care sînt în concordanță cu regulile lui Hume-Rothery, metalului cu o valență mai mică i se adaugă cantități crescînde din metalul cu o valență superioară, atunci fazele intermediare se succed într-o ordine anumită; unele dintre aceste faze au aceiași structură și apar în multe sisteme binare.

Se va urmări această succesiune a fazelor și structura lor la sistemul Cu-Zn (alame), care împreună cu aliajul Cu-Sn (bronzuri) au o deosebită importanță practică.

În diagrama de echilibru (fig. 4.8) se observă două regiuni de soluții solide, una bogată în cupru (α) și alta bogată în zinc (η) și trei faze intermediare (β, γ, ε) separate prin amestecuri eutectoide ($\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\gamma + \delta$).

Diferitele faze solide sînt stabile între următoarele limite de concentrații (la temperaturi sub 400°): α, 100—61%Cu; β, 54,5—50,0% Cu; γ, 41,5—32,5% Cu; ε, 21,5—13,5% Cu; η, 2,50—0% Cu.

Cuprul pur are o structură cubică compactă (cubică cu fețe centrate); dacă acum se adaugă cantități crescînde de zinc, atunci atomii de zinc vor înlocui mai întîi atomii de cupru din rețea. Atunci cînd este atinsă limita acestei soluții solide simple (α) rezultă o nouă fază (β) cu o structură cubică centrată, denumită β-alamă. După aceasta urmează faza γ, care aparține tot sistemului cubic, însă cu o structură mai complicată și care conține 52 atomi în celula elementară. Următoarea fază, faza ε, are o structură hexagonală compactă.

Această succesiune: *cub cu fețe centrate* ⟶ *cub centrat (faza β)* ⟶ *fază γ* ⟶ *fază* (ε) *hexagonal compactă, se întîlnește foarte des* (v. tabelul 4.1).

Tabelul 4.1

Faze intermediare

Structuri β $\frac{\Sigma e}{\Sigma a} = \frac{21}{14} = \frac{3}{2}$		Structuri γ $\frac{\Sigma e}{\Sigma a} = \frac{21}{13}$	Structuri ε $\frac{\Sigma e}{\Sigma a} = \frac{21}{12} = \frac{7}{4}$
β — alamă	β — Mangan		
CuZn		Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
AgZn		Ag_5Zn_8	$AgZn_3$
AuZn		Au_5Zn_8	$AuZn_3$
Cu_3Al		Cu_9Al_4	
	Ag_3Al		Ag_5Al_3
AgCd			$AgCd_3$
Cu_5Sn		$Cu_{31}Sn_8$	Cu_3Sn
	Cu_5Si	$Cu_{31}Si_8$	Cu_3Si
	$CoZn_3$	Co_5Zn_{21}	
		Ni_5Zn_{21}	
		Fe_5Zn_{21}	
		Pt_5Zn_{21}	
		Rh_5Zn_{21}	

În unele cazuri structura cubică centrată (β-alamă) este înlocuită printr-o fază cubică înrudită, mai complicată, numită structură β-mangan. În toate cazurile, fazele intermediare au un domeniu de omogenitate, care la multe dintre ele este larg.

În timp ce compozițiile fiecărei dintre fazele respective, care se succed, ale diferitelor sisteme se deosebesc mult unele de altele, raportul dintre suma totală a electronilor de valență (de conducție) și numărul total al atomilor este constant pentru fiecare tip de fază (*Regula lui Hume-Rothery*, 1926—1927). Pentru structura de tip β-alamă și β-mangan acest raport are valoarea 3/2.

După cum se vede din tabel, la acest raport se ajunge pentru toate aliajele de cupru, atunci cînd cuprul contribuie cu un electron. Astfel, în cazul fazei CuZn la doi atomi sînt $1 + 2 = 3$ electroni în Cu_5Si, la șase atomi sînt 9 electroni, iar în cazurile Cu_3Al și Ag_3Al la patru atomi 6 electroni.

În cazul fazei γ, raportul este întotdeauna 21/13. Astfel în Cu_5Zn_8 la 13 atomi sînt 21 electroni iar în $Cu_{31}Si_8$ la 39 atomi sînt 63 electroni. Deosebit de interesant este faptul că tendința de a ajunge la structura γ caracteristică, poate împiedica raporturile normale de combinare după cum ar fi fost de așteptat. Astfel, în sistemul Na-Pb, ar fi fost normal să se formeze o combinație intermetalică Na_4Pb, în schimb se formează faza cu compoziția $Na_{31}Pb_8$ care este în concordanță cu *regula lui Hume-Rothery* (la 39 atomi sînt 63 de electroni, deci raportul este de 21/13). Formarea unei structuri γ cu raportul $\frac{21}{13}$ se observă chiar și în aliajele ternare (de ex. în sistemul Cu-Al-Zn se obține fazele Cu_6Zn_6Al și $Cu_8Zn_2Al_3$).

În cazul fazelor ε cu structură hexagonală compactă, raportul este $\frac{21}{12}$ sau $\frac{7}{4}$. Astfel, în $CuZn_3$, $AgZn_3$ şi $AuZn_3$, la 4 atomi sînt şapte electroni. La fel în cazul fazelor Cu_3Sn şi Cu_3Si. În Ag_5Al_3 la opt atomi sînt 14 electroni, deci raportul este tot 7/4.

Din tabelul 4.1 se poate observa că în cazul fazelor β şi γ ale metalelor tranziţionale Fe, Co, Ni, Pd, regula lui *Hume Rothery* este valabilă numai dacă aceste metale nu contribuie cu electroni de valenţă, ca şi cum ar fi zerovalente în aliaje, ceea ce de fapt s-a putut dovedi prin măsurători magnetice.

Aceste raporturi între numărul electronilor de valenţă şi numărul atomilor, deduse ca relaţii empirice pot fi interpretate în cadrul teoriei cuantice a metalelor. În ce priveşte relaţiile între zonele Brillouin şi structura cristalină, se poate spune, în mod calitativ, că se poate determina pentru fiecare tip de structură cristalină, numărul electronilor per atom, care intră în zona Brillouin, cea mai joasă. Dacă se presupune că sînt introduşi în mod continuu, electroni în reţeaua cristalină a unui metal, atunci electronii ocupă succesiv stările energetice în prima *zonă Brillouin*. Cînd toate aceste stări sînt dublu ocupate, atunci zona este complect umplută şi toţi ceilalţi electroni, care se adaugă în plus, sînt repartizaţi într-o a doua *zonă Brillouin*, care este separată de prima printr-un salt de energie.

Teoria arată însă că, înainte de completarea primei zone, poate fi atinsă o stare, cînd energia electronilor începe să crească repede. În această stare apare tendinţa electronilor de a trece în a doua *zonă Brillouin*, cînd stările cele mai joase ale acestei zone posedă energii care sînt mai mici decît acelea ale stărilor superioare din prima zonă. Pe de altă parte, reţeaua cristalină însăşi poate suferi o transformare într-o astfel de structură, care să permită, în prima zonă *Brillouin*, mai multe stări electronice per atom. Acest ultim fapt, determină succesiunea caracteristică a fazelor intermediare în aliajele binare.

Pentru o fază α (reţea cubică cu feţe centrate) se atinge raportul critic calculat $\frac{E}{A}$, cînd prima *zonă Brillouin* conţine 1,362 electroni per atom; pentru structurile β-alamă şi β-mangan $n_k = 1{,}480$ electroni per atom, pentru faza γ, $n_k = 1{,}538$, iar pentru faza ε, $n_k = 1{,}75$ electroni per atom. Raporturile lui *Hume-Rothery* au valorile $\frac{21}{14} = 1{,}50$, $\frac{21}{13} = 1{,}615$ şi $\frac{21}{12} = 1{,}75$ electroni per atom, pentru cele trei faze β, γ şi ε. Fiecare fază are un anumit domeniu de concentraţie, deoarece urmează formarea de soluţii solide.

4.3. FAZE ZINTL

Aceste faze, studiate de *Zintl* şi colaboratorii, se formează între un metal cu caracter accentuat electropozitiv, de preferinţă un metal alcalin şi un metal din grupele B cu o electronegativitate relativ ridicată.

Chiar la compușii intermetalici LiZn și LiCd lipsește luciul metalic caracteristic pentru aliaje și culoarea roșie indică o legătură chimică, care nu mai are electroni complect delocalizați.

Cu metalele din grupa III, se obțin combinații de tipul NaTl, a căror structură de tip diamant se explică prin aceea că atomul de Tl acceptă electronul de valență al metalului alcalin devenind formal negativ și astfel are la dispoziție patru electroni (ca și C, Si și Ge), formînd patru legături hibride. Cu cît este mai mare electronegativitatea metalului din grupa *B*, într-o fază Zintl, cu atît mai mare va fi și caracterul ionic al legăturii, pînă cînd apar final faze ca Li_2Te sau Li_3Sb. Alte faze *Zintl*, care nu aparțin tipului NaTl, de ex. LiHg, LiAg, CaTl au o structură tip CsCl. Unele ca Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_2Pb au o structură tip CaF_2.

4.4. FAZE LAVES

Aceste faze cu formula generală AB_2 sînt foarte răspîndite. Afinitatea chimică a componenților metalici, spre deosebire de fazele *Zintl*, pare să fie atît de mică încît fiecare fel de atom are tendința să formeze o rețea parțială proprie. Cele două rețele parțiale (de exemplu în $MgCu_2$, $MgZn_2$ sau $MgNi_2$) se aranjează una într-alta ca într-o suprastructură.

Pentru formarea fazelor *Laves*, una din condiții este ca razele atomilor participanți să fie în raportul 1:1,225, sau ca acest raport să rezulte prin deformarea învelișului atomic. Structura fazei *Laves* $MgCu_2$ se caracterizează prin aceea că rețeaua parțială a magneziului, corespunde rețelei cubice a blendei. În $MgZn_2$, rețeaua parțială a magneziului are simetria wurtzitei hexagonale, iar în faza $MgNi_2$ are loc o combinare a celor două tipuri de structuri.

4.5. ALIAJE TERNARE

Studiul aliajelor care conțin mai mult de două metale este complex. În cele ce urmează se va indica cum se stabilește diagrama aliajelor ternare.

Reprezentarea grafică se bazează pe una sau cealaltă din proprietățile elementare următoare ale triunghiului echilateral (în vîrfurile căruia se află metalele pure).

1) Dacă se ia în interiorul triunghiului *ABC* (fig. 4.9, a) un punct oarecare *m*, suma lungimilor perpendicularelor *mp*, *mq*, *mr*, coborîte din acest punct pe fiecare dintre laturile triunghiului, este egală cu înălțimea *Aa* a triunghiului. Pentru a reprezenta proporțiile relative a celor trei constituanți ai aliajului, se iau aceste lungimi făcînd înălțimea $Aa = 100$.

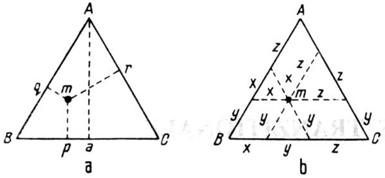


Fig. 4.9. Reprezentare grafică plană pentru un sistem ternar.

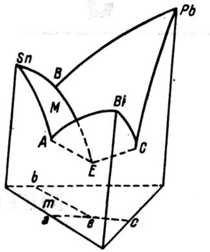


Fig. 4.10. Reprezentare grafică spațială pentru un sistem ternar.

2) Dacă dintr-un punct *m* oarecare din interiorul unui triunghi echilateral *ABC* (fig. 4.9, b) se duc paralele la fiecare dintre laturi, suma celor trei lungimi x, y, z reprezentînd coordonatele oblice ale punctului *m* în raport cu laturile triunghiului, este totdeauna egală cu latura triunghiului. Se iau aceste trei lungimi x, y și z, pentru a reprezenta proporțiile relative a celor trei constituenți ai aliajului, făcînd $AB = 100$.

În general, se preferă acest al doilea mod de reprezentare, căci este mai comod de a împărți laturile triunghiului, decît a duce perpendiculare pe laturi; în plus, aceste coordonate oblice dau imediat, pentru fiecare punct suma $x + y$ sau $x + z$ sau $y + z$ ceea ce este cîteodată mai comod.

Dacă acum se trec temperaturile de solidificare pe o axă perpendiculară pe planul triunghiului, se obțin diagrame într-o prismă trigonală, ca în fig. 4.10, care reprezintă cazul cel mai simplu a trei metale miscibile în stare lichidă, dar nu în stare solidă și care nu dau compuși. Din trei eutectice binare *A*, *B*, *C* se coboară trei curbe, care se întîlnesc în eutecticul ternar *E*, care este natural mai coborît decît toate.

5

METALE TRANZIȚIONALE

Generalități. Sub denumirea de metale tranziționale sînt cuprinse elementele chimice cu caracter metalic, care din punct de vedere al structurii electronice se caracterizează prin prezența în atomii sau ionii lor a orbitalelor *d* sau *f* parțial ocupate. Reiese astfel că după natura orbitalelor atomice în curs de completare se disting două categorii de metale tranziționale și anume: metale tranziționale de tip *d* și metale tranziționale de tip *f*. Deoarece ultima grupă de metale tranziționale, care cuprinde de fapt elementele lantanide și actinide, este tratată comparativ, în cadrul grupei a III *B*, în cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai importante proprietăți ale metalelor tranziționale de tip *d*.

Definiția dată mai sus metalelor tranziționale, permite includerea în această categorie atît a elementelor cupru, argint, aur (configurația stării fundamentale $(n-1)d^{10}ns^1$), care conțin un nivel *d* parțial ocupat numai în speciile ionice cupru (II) ($3d^9$), argint (II) ($4d^9$) aur (III) ($5d^8$), cît și a elementelor scandiu, itriu, lantan și actiniu, care conțin electroni *d* numai în stare atomică (configurația stării fundamentale $(n-1)d^1ns^2$).

Apare astfel faptul că unele specii (atomice sau ionice) ale elementelor tranziționale de tip *d* nu conțin orbitale *d* parțial ocupate. Elementele zinc, cadmiu, mercur nu sînt cuprinse în categoria metalelor tranziționale. Aceasta este o consecință a faptului că datele referitoare la comportarea lor chimică arată că aceste elemente nu formează ioni, care să se încadreze în definiția dată, adică nu conțin un nivel *d* parțial ocupat.

Metalele tranziționale sînt grupate în patru serii și anume: elementele de la scandiu la cupru formează prima serie, de la itriu la argint a doua serie, lantanul și elementele de la hafniu la aur formează a treia serie. Din cea de a patra serie de metale tranziționale sînt cunoscute pînă în momentul de față numai două elemente și anume *actiniul*, primul membru al seriei și *kurceatoviul*, elementul cu număr atomic 104.

Deși lantanul este primul membru al celei de a treia serii de metale tranziționale, se condsideră că aceasta începe cu elementul hafniu, pentru care configurația stării fundamentale este $5d^26s^2$. Aceasta este o consecință a faptului că lantanul se aseamănă în comportarea lui chimică generală cu elementele lantanide, care urmează după acesta în sistemul periodic. De altfel atît lantanul cît și lutețiul, ultimul element din grupa lantanidelor, se carac-

terizează prin existenţa unui nivel *d* parţial ocupat, toate celelalte nivele electronice fiind compet ocupate. Datorită acestui fapt ambele elemente ar putea fi considerate metale tranziţionale de tip *d*. Cu toate acestea, datorită asemănării foarte pronunţate în proprietăţile fizice şi chimice cu elementele tranzițoinale de tip 4*f*, lantanidele, luteţiul alcătuieşte cu acestea o grupă distinctă, în care în general este cuprins şi lantanul.

Metalele tranziţionale reprezintă o categorie de elemente cu proprietăţi bine conturate, prin care acestea se deosebesc de celelalte elemente cu caracter metalic, anume metalele aşa zise reprezentative şi metalele tranziţionale de tip *f*.

Diferenţele observate în comportarea generală a metalelor tranziţionale şi a celorlalte elemente cu caracter metalic pot fi atribuite în primul rînd creşterii specifice a sarcinei nucleare efective (Z^*) de-a lungul acestor serii de metale, determinată la rîndul de ecranarea diferită a nucleului de către electronii caracterizaţi prin numere cuantice l diferite.

Din examinarea curbelor de distribuţie radială pentru electronii caracterizaţi prin acelaşi număr cuantic principal n, dar cu valori diferite pentru numărul cuantic secundar l, se ajunge la concluzia că puterea de pătrundere a acestor electroni şi în consecinţă capacitatea lor de ecranare descreşte în ordinea $s > p > d > f$. În condiţiile în care ceilalţi factori rămîn aceeaşi, seria indicată reprezintă de asemenea ordinea descreşterii energiei de legătură a electronului de nucleu.

Datorită acestui fapt, de-a lungul fiecărei serii de metal tranziţionale de tip *d*, ca de altfel şi de-a lungul seriilor de metale tranziţionale de tip *f*, se constată o creştere specifică a sarcinii nuclare efective care, aşa cum se va arăta şi în cele ce urmează, are consecinţe importante asupra unor proprietăţi fundamentale (raze atomice şi ionice, potenţiale de ionizare etc.) ale acestor elemente.

Pe lîngă aceasta, orbitalele 3*d*, 4*d* şi 5*d*, în curs de completare la metalele tranziţionale sînt situate relativ în exteriorul atomului şi ionului. Datorită acestui fapt, electronii care ocupă aceste orbitale sînt puternic afectaţi de vecinătatea ionului, iar la rîndul lor influenţează această vecinătate. Din această cauză, aşa cum se va arăta şi în cele ce urmează, unele proprietăţi ale ionilor metalelor tranziţionale sînt într-o foarte mare măsură sensibile la numărul şi distribuţia electronilor în nivelul *d* parţial ocupat. Altfel spus, ionii conţinînd un număr diferit de electroni în aceste orbitale, vor prezenta diferenţe importante în comportarea lor generală. Spre deosebire de acestea datorită ecranării electronilor 4*f* de către electronii care ocupă nivelele exterioare, *elementele lantanide se caracterizează printr-o asemănare chimică considerabilă.*

Metalele tranziţionale prezintă toate proprietăţile generale ale metalelor. Datorită naturii particulare a electronilor *d*, care joacă un rol important în comportarea lor generală, aceste elemente prezintă aşa cum s-a menţionat deja, o serie de proprietăţi prin care se deosebesc de metalele reprezentative ca şi de metalele tranziţionale de tip *f*.

Datorită acestui fapt, după discutarea structurii electronice în cele ce urmează vor fi tratate cîteva dintre proprietăţile fundamentale ale metalelor tranziţionale de tip *d* şi anume:

— proprietăţi magnetice;
— dimensiunile atomilor şi ionilor;
— stări de oxidare;
— potenţiale de ionizare.

Tratarea se va face comparativ pentru toate seriile de metale tranziţionale.

5.1. CONFIGURAŢIA ELECTRONICĂ

După cum se ştie în procesul de completare a orbitalelor atomice, electronul distinctiv ocupă aceea poziţie vacantă, care conduce la realizarea stării energetice celei mai joase, starea fundamentală a atomului respectiv. Datorită acestui fapt, pentru stabilirea ordinei de ocupare cu electroni a orbitalelor atomice este necesar să se cunoască ordinea succesiunii energetice relative a acestora.

Discutarea acestei probleme, chiar numai sub aspectele ei cele mai generale, permite înţelegerea apariţiei seriilor de metale tranziţionale ca o consecinţă a unui mod special de completare cu electroni a nivelelor energetice.

După cum se ştie energia fiecărui nivel depinde într-un mod special de ocuparea cu electroni a celorlalte nivele. Datorită acestui fapt diagrama care reprezintă (în mod calitativ) variaţia energiei relative a orbitalelor atomice cu numărul atomic Z, este relativ complicată (fig. 5.1).

Din examinarea acestei diagrame se constată că energia diverselor orbitale atomice scade cu numărul atomic, într-un mod care depinde de natura acestora.

Descreşterea observată în energia orbitalelor atomice este o consecinţă a faptului că măsura în care un electron dintr-o orbitală dată este ecranat faţă de sarcina nucleară de către ceilalţi electroni din atom, nu este suficientă pentru a împiedica o creştere continuă a sarcinii nucleare efective cu numărul atomic. Datorită acestei ecranări incomplete fiecare electron este supus acţiunii unei sarcini nucleare efective mai mari şi pe baza relaţiei:

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4(Z^*)^2}{n^2h^2}$$

care reprezintă variaţia energiei unui electron într-un astfel de sistem, se poate aprecia că energia acestuia scade cu creşterea sarcinei nucleare efective Z^*, la care este supus.

Din examinarea diagramei din fig. 5.1. în regiunea numerelor atomice caracteristice elementelor care fac obiectul acestei tratări se constată următoarele: după argon, elementul cu număr atomic 18, energia nivelului 4*s*, care pînă la atingerea acestei configuraţii prezintă o scădere foarte accentuată, devine inferioară energiei nivelului 3*d*. Datorită caracterului mai puţin pene-

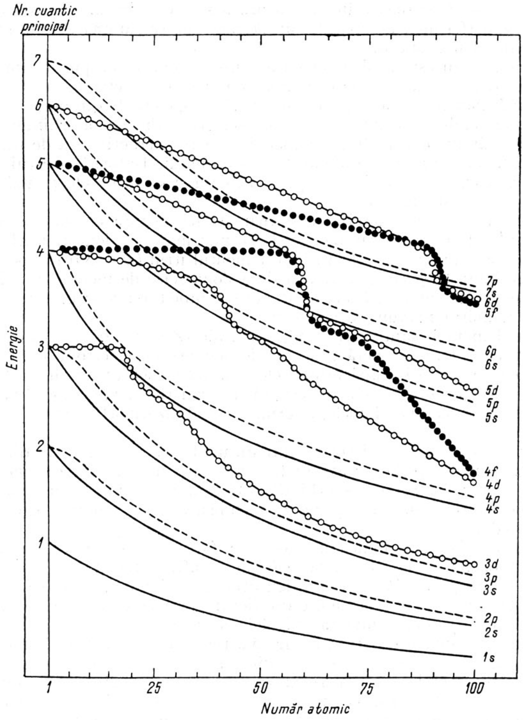


Fig. 5.1. Energiile relative ale orbitalelor atomice pentru atomii neutri.

trant al orbitalelor 3*d* faţă de orbitalele *s* sau *p* de energie mai joasă, energia nivelului 3*d* rămîne practic nemodificată cu creşterea lui *Z*, pînă la realizarea configuraţiei argonului.

Datorită acestui fapt, la elementele potasiu şi calciu, care urmează după argon, electronul distinctiv este un electron 4*s*. Deoarece electronii 4*s* nu ecranează în mod eficient orbitalele 3*d* faţă de sarcina nucleară crescută, energia acestora din urmă descreşte sub aceea a orbitalelor 4*p* şi în consecinţă la elementul cu număr atomic 21, scandiu, începe completarea nivelului 3*d*.

Acest electron d ecranează într-o măsură mai mare nivelul $4p$ decît celelalte orbitale d, astfel încît acestea din urmă continuă să rămînă nivelul energetic disponibil cel mai stabil.

Acest lucru este echivalent cu a spune că odată începută, completarea nivelului $3d$ continuă pînă la ocuparea completă cu electroni.

Un fenomen asemănător se observă şi la elementele din perioada cincea. Din cauza modului special în care variază ecranarea diverselor orbitale atomice, nivelul $4d$ rămîne mai înalt din punct de vedere energetic faţă de nivelele $5s$ şi $5p$, pînă la realizarea configuraţiei criptonului. Datorită acestui fapt, la elementele care urmează după cripton, rubidiu şi stronţiu, electronul distinctiv ocupă orbitala $5s$.

Aceşti electroni exercită o ecranare slabă asupra orbitalelor $4d$ şi în consecinţă sub acţiunea sarcinei nucleare mai mare cu două unităţi, energia acestora scade puternic, astfel încît la elementul itriu ($Z = 39$) începe completarea nivelului $4d$ şi cu aceasta cea de a doua serie de metale tranziţionale. Ca şi în perioada anterioară odată începută, completarea acestui nivel continuă pînă la numărul maxim de electroni.

La elementele lantan ($Z = 57$) şi actiniu ($Z = 89$) din perioada a şasea respect v a şaptea se repetă procesul de ocupare cu electroni a nivelelor d, cu particularitatea că, după primul electron $5d$ respectiv primii electroni $6d$, ocuparea acestor nivele este întreruptă de apariţia elementelor tanziţionale de tip f, lantanidele şi actinidele, ca urmare a stabilizării orbitalelor $4f$ respectiv $5f$.

Aceste concluzii se desprind într-un mod încă mai sugestiv din examinarea diagramelor reprezentate în fig. 5.2, care indică variaţia energiei de legătură a unui electron într-o orbitală dată funcţie de numărul atomic, numai pentru elementele adiacente primului membru al celor patru serii de metale tranziţionale.

Aceste diagrame indică în mod clar faptul că ocuparea cu electroni a orbitalelor $3d$ şi $4d$ începe la scandiu (configuraţia stării fundamentale (Ar) $3d^14s^2$) respectiv la itriu (configuraţia stării fundamentale (Kr) $4d^15s^2$), după ce la primele două elemente din fiecare perioadă (metalul alcalin şi alcalino-pămîntos) s-au completat nivelele $4s$ respectiv $5s$.

Din diagrama prezentată în fig. 5.2 reiese de asemenea că pentru elementul itriu nivelul $4d$ este superior din punct de vedere energetic nivelului $5s$, dar la elementele cu numere atomice mai mari ordinea este inversată. Acest lucru este fără consecinţe asupra comportării chimice a elementului respectiv, deoarece aceasta ar afecta numai configuraţia electronică a ionului Y^+, care nu reprezintă o specie caracteristică acestui element. Un fenomen asemănător se observă şi pentru elementul actiniu.

În perioadele a şasea şi a şaptea, situaţia este ceva mai complicată. După elementul cu număr atomic 57, lantanul, la care apare primul electron $5d$ şi pentru care configuraţia electronică exterioară a stării fundamentale este $5d^16s^2$, începe ocuparea nivelului $4f$, după cum indică de altfel şi diagrama din fig. 5.2. Ocuparea nivelului $5d$ este reluată la elementul hafniu ($Z = 72$), după completarea orbitalelor $4f$ cu numărul maxim de electroni.

În perioada a şaptea, primul electron $d(6d)$ apare la elementul cu număr atomic 89, actiniu, după care se repetă fenomenul observat la elementele

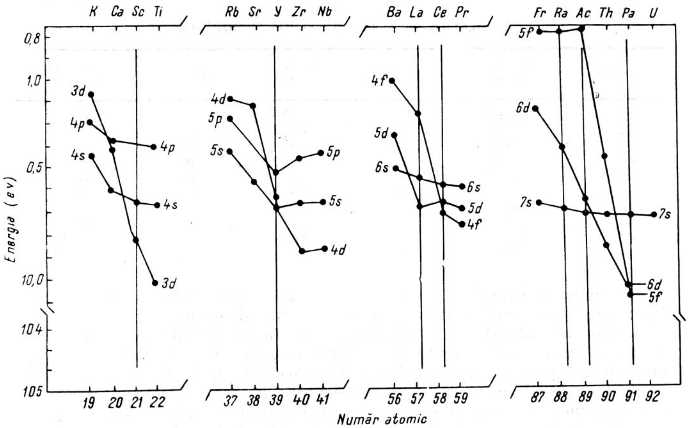


Fig. 5.2. Variaţia energiei de legătură a unui electron, funcţie de numărul atomic.

din perioada precedentă. Cu toate acestea, după cum indică dealtfel şi diagrama din fig. 5.2, numărul atomic la care se intersectează curbele reprezentînd variaţia energiei nivelelor 5*f* şi 6*d* nu este analogul aceluia din seria 4*f*. Independent însă de elementul la care începe ocuparea cu electroni a orbitalelor 5*f*, odată începută, ocuparea continuă pînă la elementul cu număr atomic 103, la care nivelul 5*f* este complet ocupat. Continuarea ocupării cu electroni a nivelului 6*d* este reluată la elementul cu număr atomic 104, kurceatoviu, care pare să fie omologul superior al hafniului. O dovadă în acest sens se bazează pe observaţia că acest element formează o clorură volatilă, asemănătoare clorurilor de zirconiu şi hafniu.

În tabelul 5.1 sînt prezentate configuraţiile nivelelor electronice exterioare pentru atomii metalelor tranziţionale în stare gazoasă.

Din examinarea acestor date se constată că pe lîngă configuraţia $(n-1)$ $d^{n}ns^{2}$, care era de aşteptat pe baza celor discutate, unele elemente adoptă configuraţia $(n-1)$ $d^{n+1}ns^{1}$ sau chiar $(n-1)$ $d^{n+2}ns^{0}$.

La elementele din prima serie, devieri de la configuraţia electronică aşteptată se constată la crom, pentru care configuraţia stării fundamentale este $(Ar)3d^{5}4s^{1}$ şi la cupru $(Ar)3d^{10}4s^{1}$.

La elementele din cea de a doua serie se constată o tendinţă încă mai pronunţată pentru completarea în stare fundamentală a nivelului 4*d* pe seama electronilor 5*s*. În această serie numai primele două elemente itriul ($Z = 39$) şi zirconiul ($Z = 40$) conţin o orbitală 5*s* complet ocupată. Pentru elementele celei de a treia serii, ordinea de ocupare cu electroni a nivelului

Tabelul 5.1

Configuraţia electronică a metalelor tranziţionale

Element	Structură electronică	Element	Structură electronică	Element	Structură electronică
Sc	$3d^14s^2$	Y	$4d^15s^2$	La	$5d^16s^2$
Ti	$3d^24s^2$	Zr	$4d^25s^2$	Hf	$5d^26s^2$
V	$3d^34s^2$	Nb	$4d^45s^1$	Ta	$5d^36s^2$
Cr	$3d^54s^1$	Mo	$4d^55s^1$	W	$5d^46s^2$
Mn	$3d^54s^2$	Tc	$4d^65s^1$	Re	$5d^56s^2$
Fe	$3d^64s^2$	Ru	$4d^75s^1$	Os	$5d^66s^2$
Co	$3d^74s^2$	Rh	$4d^85s^1$	Ir	$5d^76s^2$
Ni	$3d^84s^2$	Pd	$4d^{10}5s^0$	Pt	$5s^96s^1$
Cu	$3d^{10}4s^1$	Ag	$4d^{10}5s^1$	Au	$5d^{10}6s^1$
Zn	$3d^{10}4s^2$	Cd	$4d^{10}5s^2$	Hg	$5d^{10}6s^2$

$5d$ este mult mai regulată decît pentru celelalte două serii, singurele devieri fiind, după cum indică şi tabelul 5.1, platină şi aurul.

Devierile observate în ordinea aşteptată de completare cu electroni a acestor nivele au fost atribuite stabilităţii suplimentare indusă de prezenţa unui nivel d jumătate sau complet ocupat. Această explicaţie, care după cum se poate uşor observa din datele prezentate în tabelul 5.1, este valabilă pentru elementele din prima serie (crom şi cupru) nu este fără îndoială singura.

În realitate energiile nivelelor $3d$ şi $4s$ sînt suficient de apropiate pentru ca în anumite cazuri, configuraţiile electronice ale elementelor respective să fie diferite de acelea prezise pe baza energiilor orbitale relative, indicate în fig. 5.1. O configuraţie electronică cu un nivel $5s$ parţial ocupat, caracteristică celor mai multe elemente din cea de a doua serie de metale tranziţionale, poate fi corelată şi cu faptul că energia nivelului $4d$ este exact sub aceea a nivelului $5s$.

Regularitatea mai mare din acest punct de vedere, observată la elementele celei de a treia serii ar putea fi atribuită faptului că separarea energetică între nivelele $5d$ şi $6s$ creşte cu numărul atomic.

La o analiză mai profundă, se ajunge la concluzia că pentru un atom dat în stare fundamentală, configuraţia electronică depinde într-un mod complicat de mai mulţi factori. Datorită acestui fapt, *pe lîngă ecranarea unui electron dat, faţă de sarcina nucleară, de către ceilalţi electroni, la determinarea configuraţiei electronice trebuie luate în considerare şi interacţiile directe între electroni.*

Interracţiile interelectronice sînt acelea care determină scindarea unei configuraţii electronice date în termeni.

În condiţiile în care, diferenţa între energiile a două orbitale atomice, este comparabilă sau mai mică decît energia care rezultă din intereacţiile interelectronice, configuraţia electronică nu poate fi stabilită numai prin considerarea energiilor orbitale şi în acest caz este necesară o tratare mai riguroasă.

Astfel de exemplu devierile mult mai numeroase observate în configuraţiile electronice ale elementelor din cea de a doua serie tranziţională, nu mai pot fi explicate în modul simplu în care s-au explicat devierile observate la elementele din prima serie.

Configuraţia electronică a molibdenului ca şi aceea a argintului ar putea fi interpretate ca indicînd o preferinţă pentru configuraţiile $4d^5$ respectiv $4d^{10}$. Cu toate acestea, configuraţia electronică a tehneţiului ($4d^6 5s^1$), arată că în interiorul acestei serii tendinţa pentru realizarea unui nivel $4d$ jumătate sau complet ocupat nu poate fi factorul determinat al configuraţiei adoptate de elementele respective. Aceasta înseamnă că *stabilirea configuraţiei electronice pentru aceste elemente impune considerarea tuturor interacţiilor* care pot avea o contribuţie în acest sens şi care în ordinea importanţei lor sînt: *atracţia între nucleu şi electron, ecranarea unui electron de către ceilalţi electroni, repulsiile interelectronice şi forţele de schimb.*

5.2. PROPRIETĂŢI MAGNETICE

Paramagnetismul unei substanţe este determinat după cum se ştie de cîmpurile magnetice asociate spinului electronilor şi mişcării lor orbitale. Datorită acestui fapt, pentru un ion sau atom dat mărimea acestei proprietăţi rezultă din însumarea contribuţiilor orbitale şi de spin ale tuturor electronilor impari.

Pentru un singur electron momentul magnetic de spin μ este dat de relaţia:

$$\mu_s = g\sqrt{s(s+1)}\,MB \qquad (1)$$

(s — fiind valoarea absolută a numărului cuantic de spin şi g aşa numitul *factor Landé*, care pentru electronul liber are valoarea 2,00023).

Pentru un sistem (atom sau ion) polielectronic, momentul magnetic de spin poate fi determinat printr-o relaţie analoagă celei de mai sus, în care *numărul cuantic de spin s*, este înlocuit cu *numărul cuantic de spin S*, care se referă la întregul sistem, adică

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}\,MB \qquad (2)$$

(n — reprezintă numărul de electroni impari)

Considerarea contribuţiei orbitale conduce la următoarea relaţie pentru momentul magnetic.

$$\mu_{S+L} = 2\sqrt{S(S+1) + L(L+1)} = 2\sqrt{J(J+1)} \qquad (3)$$

Într-o primă aproximaţie această ultimă relaţie este valabilă pentru elementele tranziţionale de tip f, al căror moment magnetic rezultă atît din contribuţiile de spin cît şi orbitale. Spre deosebire de acestea, momentele magnetice ale metalelor tranziţionale de tip d rezultă numai din contribuţia de spin şi sînt date de relaţia (2).

Această diferenţă în *comportarea magnetică a celor două tipuri de metale tranziţionale d respectiv f este o consecinţă a gradului diferit de ecranare a electronilor care generează paramagnetismul,* faţă de influenţa vecinătăţii ionului metalic.

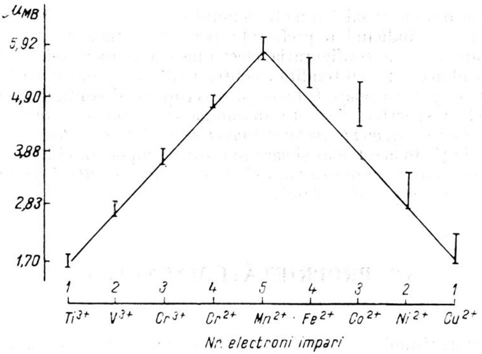


Fig. 5.3. Momentele magnetice ale ionilor 3*d* funcţie de numărul electronilor impari (curba este trasată prin valorile teoretice: segmentul I indică domeniul valorilor experimentale).

Pentru ionii metalelor tranziţionale de tip *d*, aceşti electroni sînt situaţi în stratul exterior (de valenţă) fiind astfel supuşi influenţei cîmpurilor electrice create de vecinătatea ionului metalic (ionii într-o reţea cristalină sau moleculele solventului în soluţie). Datorită acestui fapt contribuţia orbitală a acestor electroni este în majoritatea cazurilor neglijabilă, deoarece interacţia lor cu vecinătatea împiedică orientarea momentului orbital într-un cîmp magnetic exterior şi în consecinţă momentul magnetic rezultă numai din spinul electronilor necuplaţi.

Spre deosebire de electronii *d*, electronii 4*f*, sînt suficient de bine ecranaţi de aranjamentul $5s^25p^6$, pentru a determina contribuţii orbitale importante.

Absenţa unei contribuţii orbitale explică faptul că spre deosebire de lantanide, pentru metalele tranziţionale de tip *d* valoarea momentului magnetic, poate fi corelată direct cu numărul electronilor necuplaţi (momentul magnetic maxim fiind caracteristic speciilor d^5).

Diagrama din fig. 5.3, reprezintă variaţia momentelor magnetice calculate pentru ionii elementelor 3*d*, funcţie de numărul electronilor impari, iar în tabelul 5.2, sînt indicate valorile acestor momente.

După cum indică şi aceste date, pentru elementele din prima jumătate a seriei, concordanţa între momentele magnetice calculate şi cele experimentale este foarte bună; pentru elementele din a doua jumătate însă valorile experimentale tind să depăşească valorile teoretice obţinute numai din contribuţia de spin. Aceste devieri mici arată că pentru sistemele respective, contribuţia orbitală nu este efectiv zero.

Raze atomice şi ionice. După cum se ştie pentru un atom izolat dat mărimea razei este direct proporţională cu pătratul numărului cuantic principal *n* şi invers proporţională cu numărul atomic *Z*. Datorită acestui fapt,

Tabelul 5.2

Momentele magnetice (μ) ale unor ioni ai metalelor tranziţionale 3*d*

Ion	Configuraţie	Electroni impari	μ (MB)	
			calculat	experimental
Sc^{3+}	d^0	0	0	0
Ti^{3+}	d^1	1	1,73	1,75
Ti^{2+}	d^2	2	2,84	2,76
V^{2+}	d^3	3	3,87	3,86
Cr^{2+}	d^4	4	4,90	4,80
Mn^{2+}	d^5	5	5,92	5,96
Fe^{2+}	d^6	4	4,90	5 pînă la 5,5
Co^{2+}	d^7	3	3,87	4,5 pînă la 5,2
Ni^{2+}	d^8	2	2,84	2,9 pînă la 3,4
Cu^{2+}	d^9	1	1,73	1,8 pînă la 2,2
Zn^{2+}	d^{10}	0	0	0

este de aşteptat ca de-a lungul unei perioade cu *n* dat volumul atomic să scadă cu *Z*, iar în interiorul unei grupe să crească cu *n*.

Contracţia în raza atomică observată pentru metalele tranziţionale de tip *d*, este asemănătoare dar mai puţin pronunţată, decît contracţia elementelor lantanide şi actinide. De asemenea, datorită faptului că electronii *f* nu sînt implicaţi în legătură metalică, efectul contracţiei *f*, spre deosebire de acela al contracţiei *d*, se face simţit de-a lungul întregii perioade.

Ca şi în cazul elementelor tranziţionale de tip *f*, contracţia de volum observată la metalele tranziţionale de tip *d*, este atribuită creşterii sarcinii nucleare efective de-a lungul fiecărei serii, care la rîndul ei este o consecinţă a ecranării relativ slabă a unui electron *d* prin altul. Datorită acestui fapt în atomii metalelor tranziţionale, electronii exteriori numai parţial ecranaţi simt creşterea în sarcina nucleară.

Pe baza celor discutate ar fi de aşteptat ca în interiorul seriilor de metale tranziţionale razele atomice să prezinte o descreştere continuă. În realitate însă, aşa cum indică şi diagramele din fig. 5.4, care reprezintă variaţia razelor metalice obţinute din distanţele internucleare determinate pentru reţelele metalice, situaţia nu este întru totul aceasta.

Din examinarea acestor diagrame se desprind următoarele tendinţe:

— o scădere în raza atomică cu creşterea numărului atomic, aşa cum era de aşteptat pe baza celor discutate, cu menţiunea că spre sfîrşitul seriilor se constată o uşoară creştere în valoarea razei.

— o diferenţă foarte mică între razele atomice ale elementelor 4*d* şi 5*d* (numai 0,02 Å, în timp ce între razele atomice ale elementelor 3*d* şi 4*d* diferenţa se ridică la mai mult decît 0,1 Å).

Creşterea observată în valorile razelor metalice pentru elementele de la sfîrşitul seriilor, este o consecinţă a faptului că numărul electronilor *d* disponibili pentru a popula banda de valenţă, devine mai mic, ceea ce determină forţe de coeziune mai slabe.

Diferenţa mică observată între razele atomice ale elementelor 4*d* şi 5*d* (de exemplu hafniul ($Z = 52$) are o rază atomică aproape identică cu aceea a zirconiului ($Z = 40$)) este o consecinţă a contracţiei lantanidice.

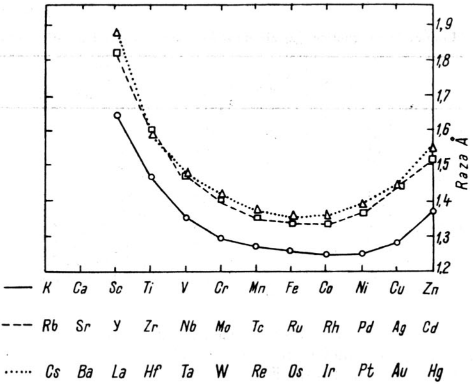


Fig. 5.4. Variaţia razelor atomice ale metalelor tranziţionale funcţie de numărul atomic.

Acest fapt are drept rezultat proprietăţi chimice şi fizice (energii de reţea, potenţiale de ionizare, energii de solvatare etc.) mult mai asemănătoare pentru elementele din cele două serii, decît ar fi de aşteptat.

Este de asemenea de menţionat faptul că variaţia observată în mărimea razelor atomice ale elementelor tranziţionale este în general neînsemnată comparativ cu variaţia observată pentru razele atomice ale elementelor reprezentative. Această diferenţă poate fi corelată cu faptul că pentru metalele tranziţionale electronul distinctiv este situat într-o orbitală interioară şi în consecinţă în aceste condiţii variaţia de volum nu poate fi mare.

Descreşterea uşoară în capacitatea de ecranare a electronilor de-a lungul unei serii de metale tranziţionale este de aşteptat să conducă la o contracţie a razei ionice.

Cu toate acestea, după cum indică şi diagrama din fig. 5.5, valorile experimentale obţinute pentru razele cristaline ale ionilor dipozitivi ai metalelor tranziţionale din serie $3d$, se abat de la variaţia observată pentru ionii în stare gazoasă. (Valorile razelor ionice prezentate în diagrama din fig. 5.5 sînt obţinute din determinările efectuate asupra oxizilor de forma MO, care cristalizează într-o reţea cubică de tip NaCl, ceea ce permite compararea lor).

Din examinarea diagramei reprezentată în fig. 5.5 se constată în primul rînd prezenţa a două minime care apar la ionii V^{2+} (d^3) şi Ni^{2+}(d^8), iar în al doilea rînd faptul că razele ionilor Ca^{2+}(d^0), Mn^{2+}(d^5) şi Zn^{2+}(d^{10}) sînt situate pe o curbă care descreşte regulat, asemănătoare aceleia după care variază razele ionilor respectivi în stare gazoasă.

Prin variaţia razelor ionice cu numărul atomic, metalele tranziţionale de tip d se deosebesc de elementele lantanide şi actinide (metale tranziţionale de

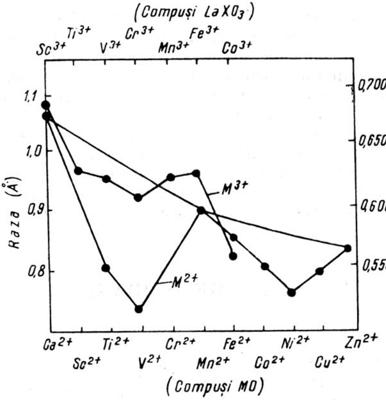


Fig. 5.5. Variația razelor ionice ale elementelor 3*d* față de sarcina nucleară (notația din dreapta pentru ionii M^{3+}).

tip *f*) pentru care razele ionilor tripozitivi prezintă o descreștere lineară cu numărul atomic. Această comportare este o consecință directă a gradului diferit de interacție a electronilor *d* și *f* cu vecinătatea ionului respectiv. Datorită ecranării electronilor 4*f*, de către aranjamentul electronic $5s^25p^6$, vecinătatea ionului are un efect neînsemnat sau nici un efect asupra acestor electroni, în timp ce electronii *d* exteriori sînt supuși acțiunii directe a vecinătății ionului metalic.

Variația observată în razele ionice ale acestor elemente în stare solidă este deci o consecință a efectului cîmpului cristalin.

În rețeaua de tip NaCl, a oxidului respectiv (MO) ionul metalic se găsește în cîmpul slab de simetrie octaedrică, realizat de șase ioni O^{2-}. După cum se știe în aceste condiții orbitalele *d* echivalente din punct de vedere energetic în ionul liber se scindează în două nivele diferite din punct de vedere energetic unul triplu degenerat de energie mai joasă t_{2g}, alcătuit din orbitalele d_{xy}, d_{xz} și d_{yz}, orientate după bisectoarele unghiurilor determinate de axele de coordonate și al doilea e_g, dublu degenerat de energie mai înaltă, alcătuit din orbitalele $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2}, orientate de-a lungul axelor de coordonate (vezi Combinații complexe). La ionii primelor trei elemente, Sc^{2+}, Ti^{2+} și V^{2+}, electronii vor ocupa nivelul triplu degenerat t_{2g} mai stabil, care la ionul V^{2+} cu configurația $t_{2g}^3e_g^0$ este jumătate ocupat. Datorită orientării orbitalelor t_{2g} între liganzi electronii care ocupă aceste orbitale interacționează slab cu vecinătatea, astfel încît raza ionică efectivă scade ca o consecință a creșterii sarcinii nucleare.

Ocuparea cu unul respectiv doi electroni a orbitalelor e_g la ionii $Cr^{2+}(d^4)$ şi $Mn^{2+}(d^5)$ conduce la o interacţie mai mare a electronilor ionului metalic cu vecinătatea, ceea ce are drept consecinţă creşterea razei ionice. Pentru elementele care urmează fenomenul se repetă în sensul că după ce ambele grupe de orbitale au fost jumătate ocupate (ionul Mn^{2+} are configuraţia $t_{2g}^3e_g^2$) are loc ocuparea fiecărei orbitale cu cel de-al doilea electron, astfel încît ionul Ni^{2+} are configuraţia $t_{2g}^6e_g^2$ cu nivelul t_{2g} complect ocupat, ceea ce explică valoarea minimă observată pentru raza acestuia. Creşterea razei ionice observată pentru ionii cu configuraţia d^9 respectiv d^{10} (Cu^{2+} şi Zn^{2+}) este o consecinţă a ocupării nivelului e_g cu cel de-al treilea respectiv al patrulea electron. O tendinţă asemănătoare se observă şi pentru razele ionilor tripozitivi ai acestor elemente, a căror variaţie este indicată de asemenea în fig. 5.5.

5.3. STĂRI DE OXIDARE

Cea mai importantă caracteristică din punct de vedere chimic a metalelor tranziţionale este proprietatea lor de a funcţiona în mai multe stări de oxidare (tabelul 5.3). Multiplicitatea stărilor de oxidare observată la metalele tranziţionale este o consecinţă a faptului că energia necesară pentru îndepăr-

Tabelul 5.3

Stările de oxidare ale metalelor tranziţionale

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
— III	(II) III IV	II III IV V	II III (IV) (V) VI	II (III) (IV) (VI) VII	II III (IV) (VI)	II III (IV)	II (III)	I II (III)	II
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
III	IV	III V	III IV V VI	IV (VI) VII	II III IV (V) VI VII (VIII)	III IV (VI)	II (III) IV	I (II) (III)	II
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
III	IV	(IV) V	(II) (III) IV V VI	(III) IV (V) VI VII	(II) (III) IV VI VIII	(II) III IV (VI)	II (III) IV	I III	I II

(stări de oxidare de însemnătate mai mică în paranteză)

tarea succesivă a electronilor este aproximativ de acelaş ordin de mărime ca şi energia care se obţine din formarea unui număr mai mare de legături.

În ceea ce priveşte variaţia acestei proprietăţi de-a lungul seriilor de metale tranziţionale, se constată următoarele tendinţe:

Primii membri ai fiecărei serii de metale tranziţionale prezintă un număr relativ mic de stări de oxidare, pentru ca spre centrul seriei, numărul stărilor de oxidare să crească mai mult sau mai puţin regulat, atingînd un maximum, după care pentru ultimii membri ai seriei să descrească. În ceea ce priveşte starea de oxidare maximă se constată că pentru elementele din prima serie tranziţională aceasta creşte regulat de la trei pentru scandiu, la şapte pentru mangan, după care scade la doi pentru zinc. În cea de a doua şi a treia serie de metale tranziţionale starea de oxidare cea mai înaltă (opt) este atinsă de elementele ruteniu şi osmiu din grupa a opta, după cum indică şi datele din tabelul 5.3. O a doua tendinţă, care se observă în interiorul unei grupe de metale tranziţionale este preferinţa pentru stările de oxidare superioare cu creşterea numărului atomic. Astfel de exemplu pentru fier stările de oxidare caracteristice sînt doi respectiv trei în timp ce pentru osmiu acestea sînt patru, şase şi opt. De asemenea ionul CrO_4^{2-} se comportă ca un bun oxidant în soluţie apoasă, în timp ce speciile analoage ale molibdenului şi wolframului (MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-}) sînt mult mai dificil de redus. În acest sens se poate afirma că stări de oxidare superioare lui patru sînt mult mai caracteristice pentru elementele din cea de a treia şi a doua serie de metale, tranziţionale decît pentru cele din prima serie.

Cele două tendinţe observate în variaţia stărilor de oxidare ale metalelor tranziţionale pot fi explicate pe baza particularităţilor acestor elemente.

Cu tot caracterul artificial al conceptului de stare de oxidare, se poate afirma că starea de oxidare maximă a metalelor tranziţionale poate fi corelată cu numărul electronilor *d* şi *s* disponibili pentru legătură. Astfel de exemplu elementele din prima jumătate a fiecărei serii de metale tranziţionale folosesc în realizarea stărilor lor de oxidare toţi electronii *d* şi *s*, adică starea de oxidare maximă a acestor elemente ca şi numărul stărilor de oxidare pe care acestea le pot realiza, creşte cu numărul electronilor *d*. Pentru elementele din cea de a doua jumătate a seriilor însă numărul electronilor *d* impari descreşte progresiv cu numărul atomic. În acelaşi sens creşte separarea energetică între nivelele *d* şi *s* ceea ce determină descreşterea disponibilităţii electronilor *d* pentru legătură şi în consecinţă descreşterea numărului de stări de oxidare pe care aceste elemente le pot realiza.

Creşterea observată în stabilitatea stării de oxidare superioară în interiorul unei grupe de metale tranziţionale poate fi corelată cu faptul că orbitalele atomice *d* sînt cu atît mai uşor disponibile pentru formarea legăturilor cu cît volumul atomic al elementului este mai mare. La rîndul ei această comportare este atribuită reducerii în sarcina nucleară afectivă la care sînt supuşi electronii *d* ca o consecinţă a ecranării lor faţă de nucleu prin nivelele electronice completate care au intervenit şi care sînt inferioare nivelului *d* în curs de completare.

De, fapt în procesul de formare al compuşilor chimici, electronii nu sînt complect îndepărtaţi dintr-un atom, astfel încît starea de oxidare reprezintă

mai curînd sarcina formală a elementului respectiv şi nu sarcina lui reală. Cu toate acestea energia de formare a unui ion izolat este o măsură directă a energiei necesare, pentru ca elementul respectiv să realizeze aceeaşi stare de oxidare formală într-un compus. În acest sens energiile de ionizare pot fi folosite în scopul aprecierii stabilităţii diverselor stări de oxidare ale metalelor tranziţionale în grupe şi perioade.

Astfel de exemplu dacă se compară primele patru energii de ionizare pentru nichel şi platină se constată că deşi energia de formare a ionului Ni^{2+} este mai mică decît aceea necesară pentru formarea ionului Pt^{2+}, formarea ionului Ni^{4+} necesită o energie mult mai mare decît formarea ionului Pt^{4+}, după cum indică şi datele din tabelul 5.4.

Tabelul 5.4

Valorile energiilor de ionizare ale nichelului şi platinei

	$I_{(1)} + I_{(2)}$ (ev)	$I_{(3)} + I_{(4)}$ (ev)	Total (ev)
Ni	25,8	91,2	117,0
Pt	27,6	69,5	97,1

Comportarea acestor elemente este în deplină concordanţă cu aceste observaţii. Combinaţiile nichelului divalent sînt mult mai stabile din punct de vedere termodinamic decît compuşii analogi ai platinei divalente (de exemplu $NiCl_2$ comparativ cu $PtCl_2$). Cu toate acestea combinaţiile platinei tetravalente ca de exemplu $K_2(PtCl_6)$ se caracterizează printr-o stabilitate foarte mare, în timp ce compuşii analogi ai nichelui nu sînt cunoscuţi. În figurile 5.6, 5.7 şi 5.8 sînt reprezentate diagramele stărilor de oxidare ale elementelor tranziţionale de tip *d* din cele trei serii. Din examinarea diagramei corespunzătoare elementelor din prima serie tranziţională (fig. 5.6) se desprind următoarele:

— ionii M^{2+} respectiv M^{3+} reprezintă speciile cele mai stabile pentru aceste elemente;

— o specie monovalentă stabilă s-a pus în evidenţă numai pentru elementul cupru (Cu^{+});

— cu creşterea numărului atomic oxidarea elementelor respective la starea divalentă, M^{2+}, devine progresiv mai dificilă; în aceeaşi ordine creşte dificultatea de oxidare a stărilor inferioare de valenţă;

— cu excepţia cuprului, toate metalele din prima serie se comportă ca agenţi reducători faţă de ionul hidroniu;

— speciile ionice corespunzătoare stărilor de oxidare superioare de exemplu: Co(III), FeO_4^{2-}, MnO_4^{-} sînt agenţi oxidanţi suficient de puternici pentru a pune în libertate oxigen în soluţie apoasă;

— speciile ionice corespunzătoare stărilor de oxidare inferioare de exemplu Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+} se comportă ca agenţi reducători suficient de puternici pentru a pune în libertate hidrogenul din soluţii acide.

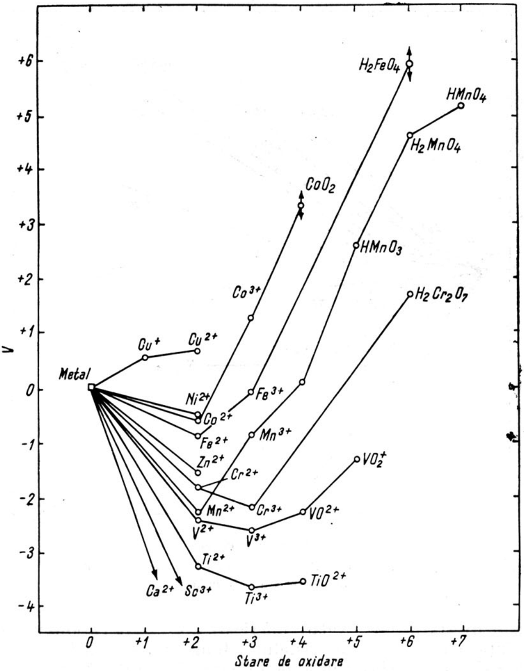


Fig. 5.6. Diagrama stărilor de oxidare pentru elementele din prima serie tranziţională.

Diagramele stărilor de oxidare înregistrate pentru metalele tranziţionale din a doua şi a treia serie (fig. 5.7 şi 5.8) foarte asemănătoare între ele sînt net diferite de diagrama stărilor de oxidare pentru elementele din prima serie.

Din examinarea acestor diagrame reiese în mod evident faptul că elementele din seriile considerate sînt mai dificil de oxidat decît analogii lor din prima serie.

De asemenea ca şi în prima serie oxidarea elementelor din aceste două serii devine progresiv mai dificilă cu creşterea numărului atomic.

În directă legătură cu proprietatea metalelor tranziţionale de a funcţiona în mai multe stări de oxidare, este important de menţionat faptul că speciile

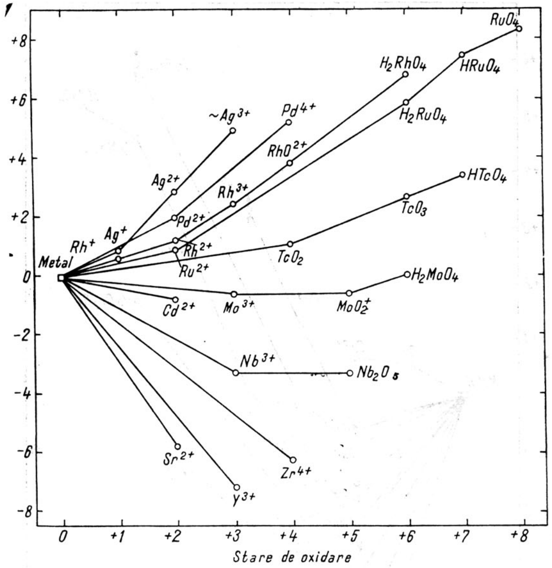


Fig. 5.7. Diagrama stărilor de oxidare pentru elementele din cea de a doua serie tranzițională.

corespunzătoare stărilor de oxidare inferioare pot exista ca ioni monoatomici atît în soluție cît și în stare cristalină. Ionii monoatomici corespunzători stărilor de oxidare superioare însă, de exemplu V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, se caracterizează printr-o acțiune polarizantă extrem de puternică, astfel încît specii de această formă nu pot exista ca atare ci numai sub forma unor sisteme poliatomice, într-o înconjurare de elemente puternic electronegative ca oxigenul și fluorul. De exemplu, vanadiul pentavalent poate exista sub forma următoarelor oxospecii: VO^{3+} și VO^{2+}, în soluții puternic acide, sau VO_4^{3-} și specii condensate în soluții alcaline.

Cationii simpli ai metalelor tranziționale din prima serie se caracterizează printr-o stabilitate mult mai mare decît aceia ai elementelor din cea de a doua și a treia serie. Ionii elementelor din aceste ultime serii de metale tranziționale se caracterizează printr-o tendință foarte pronunțată de a forma combinații complexe chiar în soluțiile apoase ale sărurilor lor simple. Din această cauză se poate spune că pentru multe din aceste elemente, forma de existență în soluție apoasă sînt speciile complexe.

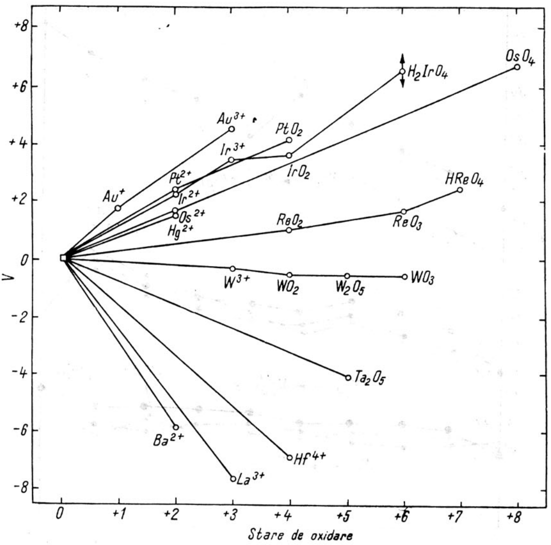


Fig. 5.8. Diagrama stărilor de oxidare pentru elementele din cea de a treia serie tranziţională.

5.4. POTENŢIALE DE IONIZARE

Din examinarea diagramelor reprezentate în fig. 5.9, care indică variaţia potenţialelor de ionizare pentru atomii şi ionii metalelor tranziţionale *3d*, *4d* şi *5d* faţă de sarcina nucleară efectivă se desprind următoarele:

— valoarea potenţialului de ionizare creşte în general cu numărul atomic de-a lungul fiecărei serii de metale tranziţionale ceea ce era de altfel de aşteptat, pentru atomi gazoşi sau ioni de aceeaşi sarcină, al căror volum însă descreşte cu Z;

— cu puţine excepţii, potenţialele de ionizare ale metalelor tranziţionale *5d* începînd cu elementul 72, au valori mai mari decît acelea ale omologilor lor *4d*. Ţinînd seama de faptul că metalele tranziţionale *4d* şi *5d* au raze atomice şi

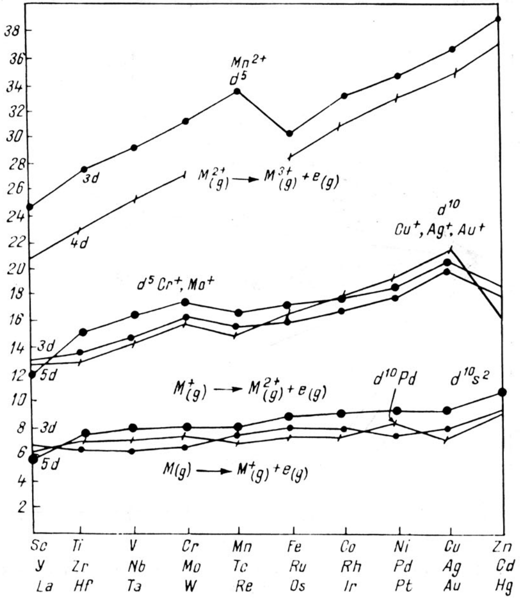


Fig. 5.9. Variaţia potenţialelor de ionizare ale metalelor tranziţionale din cele trei serii faţă de sarcina nucleară efectivă.

ionice foarte asemănătoare, comportarea observată reflectă efectul sarcinii nucleare mai mari asupra speciilor $5d$;

— configuraţiile care prezintă valorile maxime ale potenţialelor de ionizare, pentru toate cele trei procese de ionizare considerate, par să fie acelea de forma d^5, d^{10} şi $d^{10}s^2$. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd efectul stabilităţii suplimentare a unui nivel electronic jumătate sau complect ocupat.

O caracteristică a metalelor tranziţionale din punctul de vedere considerat este faptul că potenţialele lor de ionizare prezintă o variaţie relativ mică, comparativ cu potenţialele elementelor reprezentative. Această comportare este o consecinţă a acţiunii mai multor factori dintre care pot fi menţionaţi localizarea electronului distinctiv într-un orbital d, apropierea energetică a orbitalelor ns şi $(n-1)d$ etc.

5.5. ALTE PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE GENERALE

În cele ce urmează vor fi trecute pe scurt în revistă, cîteva dintre cele mai importante proprietăţi fizice şi chimice ale metalelor tranziţionale şi ale compuşilor lor în diverse stări de oxidare.

Metalele tranziţionale cristalizează în reţele compacte. Marea majoritate adoptă una din următoarele tipuri de reţea: cubică compactă, hexagonal compactă şi cubică centrată intern. Manganul prezintă modificaţii cu structuri cristaline, diferite de cele trei tipuri menţionate.

În tabelul 5.5 sînt prezentate structurile cristaline ale metalelor tranziţionale.

Tabelul 5.5

Structurile cristaline ale metalelor tranziţionale

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
A_3	$(\alpha-)A_3$ $(\beta-)A_2$ (822)	A_2	$(\alpha-)A_2$ $(\beta-)A_1$ ($>1850°$)	$\alpha-A_{12}$ $\beta-A_{13}$ (742°) $\gamma-A_1$ (1095°) $\delta-A_2$ (1133°)	$(\alpha-)A_2$ $(\gamma-)A_1$ (911°) $\delta-A_2$ (1392°) A_3	$\alpha-$Hex* $\beta-A_1$ (500°)	A_1	A_1
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**
A_3 A_2 (1460)	$(\alpha-)A_3$ $(\beta-)A_2$ (862°)	A_2	A_2	A_3	A_3	A_1	A_1	A_1
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**
A_3 X (1400°)	$(\alpha-)A_3$ $(\beta-)A_2$ (1950°)	A_2	A_2	A_3	A_3	A_1	A_1	A_1

* Aranjare întîmplătoare de straturi compacte; A_1 reţea cubică compactă; A_2 reţea cubică centrală intern; A_3 reţea hexagonală compactă. Cifrele din paranteză indică temperaturile de tranziţie în °C.

Din examinarea datelor prezentate în tabelul 5.5 se constată că structurile cristaline ale acestor elemente se modifică în general în ordinea: hexagonal compactă, cubică centrată intern, cubică cu feţe centrate (de la stînga la dreapta).

După cum s-a menţionat deja elementele tranziţionale prezintă toate proprietăţile generale ale metalelor. Din examinarea datelor indicate în ta-

belul 5.6, se constată că metalele tranziţionale se caracterizează prin volume atomice mici, puncte de topire şi de fierbere ridicate, densităţi mari.

Punctele de topire ale metalelor tranziţionale cresc de-a lungul unei serii cu numărul atomic, atingînd o valoare maximă la elementele din grupa VI-*B*, după care, cu excepţia manganului şi tehneţiului scad regulat.

Din datele prezentate în tabelul 5.6, în care sînt cuprinse şi elementele zinc, cadmiu, mercur, se constată că aceste trei elemente se caracterizează prin puncte de topire şi de fierbere mult mai joase decît ceilalţi membri ai fiecărei serii (mercurul fiind lichid la temperatura camerei).

Tabelul 5.6

Unele proprietăţi ale elementelor tranziţionale *d*

Element	P.t., °C	P.f., °C	Element	P.t., °C	P.f., °C	Element	P.t., °C	P.f., °C
Sc	1539	2727	Y	1509	2927	La	920	3469
Ti	1680	3300	Zr	1850	4400	Hf	2000	5100
V	1920	3400	Nb	2420	5100	Ta	3000	6000
Cr	1900	2600	Mo	2620	4600	W	3390	5700
Mn	1250	2100	Tc	2140		Re	3170	—
Fe	1539	2500	Ru	2400	3900	Os	2700	4600
Co	1492	2900	Rh	1960	3900	Ir	2443	—
Ni	1453	2820	Pd	1552	3200	Pt	1769	3800
Cu	1083	2580	Ag	961	2180	Au	1063	2660
Zn	419	919	Cd	321	778	Hg	−39	357

În condiţii normale, metalele tranziţionale de tip *d*, sînt în general puţin reactive faţă de nemetale ca oxigen, halogeni, sulf, azot, hidrogen, apă etc. La temperaturi ridicate însă acestea reacţionează mai mult sau mai puţin energic. În ceea ce priveşte variaţia reactivităţii chimice de-a lungul unei serii, se constată că primii membri ai unei serii sînt în general mai reactivi, în sensul că formează uşor compuşi stabili, în timp ce ultimii membri sînt în general mai puţin reactivi.

Cu azotul, hidrogenul şi carbonul, metalele tranziţionale formează compuşi interstiţiali.

După cum s-a menţionat, cu excepţia cuprului toate elementele din prima serie se comportă ca agenţi reducători faţă de ionul hidroniu, dezvoltînd hidrogen din soluţii acide. Cuprul este atacat numai de acizi cu caracter oxidant. Unele elemente din perioada a cincea şi a şasea prezintă caracter nobil.

Ionii elementelor de la începutul celei de a doua şi a treia serie de metale tranziţionale se caracterizează printr-o mare asemănare în comportarea lor generală (de exemplu ionii Zr^{4+} şi Hf^{4+}) deosebindu-se de elementele corespunzătoare din prima serie (vezi raze ionice şi potenţiale de ionizare).

Cu cît interacţia chimică are un caracter mai pronunţat ionic, cu atît asemănarea între compuşii respectivi ai zirconiului şi hafniului este mai mare. Această comportare este o consecinţă a faptului că efectul produs de creşterea numărului de electroni este aproape exact compensat de efectul ecranării slabe produsă de electronii 4*f*.

Combinaţiile metalelor tranziţionale în diversele lor stări de oxidare prezintă o serie de proprietăţi caracteristice, prin care acestea se deosebesc de compuşii analogi ai metalelor reprezentative şi care sînt generate de următoarele particularităţi ale ionilor lor:

— prezenţa unui nivel *d* parţial ocupat

— caracterul slab (de *clasă b*) al majorităţii ionilor metalelor tranziţionale, consecinţă a faptului că electronii *d* formează un nor difuz şi foarte uşor deformabil.

Dintre proprietăţile compuşilor metalelor tranziţionale care pot fi corelate direct cu numărul electronilor *d* prezenţi în ionul metalului respectiv pot fi menţionate în primul rînd paramagnetismul (vezi proprietăţi magnetice) şi culoarea acestora. Într-adevăr cele mai multe combinaţii ale metalelor tranziţionale se caracterizează prin proprietatea de a fi colorate atît în stare solidă cît şi în soluţie apoasă.

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 5.7, corelaţia dintre culoarea combinaţiilor acestor elemente şi numărul electronilor *d* prezenţi în ionul metalic respectiv este evidentă. Ionii care nu conţin nici un electron *d* (de exemplu Sc^{3+}, Ti^{4+}) sau ionii cu nivelul *d* complect ocupat (de exemplu Cu^{+} şi Zn^{2+}) formează compuşi incolori, asemănători elementelor reprezentative. Ionii cu un nivel *d* parţial ocupat formează însă combinaţii caracteristic colorate. Apariţia absorbţiei în regiunea vizibil a spectrului, pentru compuşii acestor elemente este o consecinţă a efectului cîmpului exercitat de vecinătatea ionului metalic respectiv asupra nivelelor lui energetice.

Cea de a doua particularitate a majorităţii ionilor metalelor tranziţionale anume caracterul lor slab, poate fi corelată cu acţiunea polarizantă mult mai mare a acestora comparativ cu aceea a ionilor metalelor reprezentative. Datorită acestui fapt relaţia între potenţialul ionic (sarcină ionică/rază cristalină, care indică densitatea de sarcină a ionului) şi tipul de legătură formată de ionii acestor elemente, nu este aşa evidentă ca în cazul metalelor reprezentative. În cazul metalelor tranziţionale se constată o dependenţă specifică a acesteia de structura electronică exactă a ionului metalic.

În acest sens se poate spune că în stări de oxidare inferioare şi în special elementele din prima serie tranziţională, formează în general combinaţii cu caracter predominant ionic în timp ce în stări de oxidare superioare, metalele tranziţionale formează combinaţii cu caracter predominant covalent, şi numai cu elementele cele mai electronegative (fluor, oxigen, clor).

Tabelul 5.7

Configuraţiile electronice şi culoarea ionilor unor elemente *d*

Configuraţia	Exemple	Electroni impari	Culoarea
$3d^0$	Ti^{4+}	0	incolor
	Sc^{3+}	0	incolor
$3d^1$	Ti^{3+}	1	purpur
	V^{4+}	1	albastru
$3d^2$	V^{3+}	2	verde
$3d^3$	Cr^{3+}	3	violet
	V^{2+}	3	violet
$3d^4$	Mn^{3+}	4	violet
	Cr^{2+}	4	albastru
$3d^5$	Mn^{2+}	5	roz
	Fe^{3+}	5	galben
$3d^6$	Fe^{2+}	4	verde
$3d^7$	Co^{2+}	3	roz
$3d^8$	Ni^{2+}	2	verde
$3d^9$	Cu^{2+}	1	albastru
$3d^{10}$	Zn^{2+}	0	incolor

În stări de oxidare inferioare, metalele tranziţionale se caracterizează printr-un caracter bazic, stărilor de oxidare superioară le corespunde un caracter acid, iar starea tetravalentă prezintă de obicei caracter amfoter. Oxizii şi hidroxizii metalelor tranziţionale, în starea de valenţă superioară prezintă unele asemănări cu compuşii analogi ai elementelor reprezentative din aceeaşi grupă, de exemplu Mn_2O_7 şi $HMnO_4$ cu Cl_2O_7 respectiv $HClO_4$.

Chimia metalelor tranziţionale este dominată de capacitatea ionilor lor de a funcţiona ca acceptori de electroni faţă de *baze Lewis*.

Efectele combinate ale razei lor ionice relativ mai mici şi sarcinei nucleare efective mai mari faţă de ionii metalelor reprezentative de aceeaşi sarcină şi număr atomic de acelaşi ordin, împreună cu disponibilitatea orbitalelor *d* pentru legătura chimică, explică numărul mare de combinaţii complexe pe care le formează metalele tranziţionale ca şi varietatea mare de structuri pe care acestea le prezintă.

6

COMBINAȚII COMPLEXE

6.1. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN COMBINAȚII COMPLEXE

În evoluția concepțiilor teoretice asupra legăturii chimice în combinații complexe, se disting mai multe etape, reprezentate prin următoarele teorii:

— teoria coordinației a lui *Werner*;
— teoria electronică a valenței;
— teoria legăturii de valență (TLV);
— teoria cîmpului cristalin (TCC);
— teoria cîmpului liganzilor (TCL).

Aceste teorii s-au dezvoltat în cadrul teoriilor generale, care au încercat să explice interacția chimică, sau reprezintă aplicații ale acestor teorii la procesul de formare a combinațiilor complexe.

Deși în momentul de față unele din aceste teorii sînt din ce în ce mai puțin folosite, în cele ce urmează vor fi totuși prezentate pe scurt.

O astfel de tratare este justificată pe de o parte de faptul că teoriile cu caracter intuitiv contribue la înțelegerea teoriilor mai noi, iar pe de altă parte de faptul că permite înțelegerea bazei experimentale care a condus la modificarea lor ca și a motivului pentru care elemente ale unora din aceste teorii au păstrat o anumită importanță și în teoriile mai noi.

6.1.1. TEORIA COORDINAȚIEI A LUI WERNER

După ce formarea combinațiilor simple sau de ordinul întîi a fost interpretată pe baza teoriei clasice a valenței, adică după ce capacitatea elementelor de a se combina între ele a fost caracterizată prin valență, s-a constatat că există un număr mare de combinații, combinațiile complexe sau de ordin superior, care nu se încadrau în limitele acestei teorii.

Toate încercările făcute în sensul unei îmbunătăţiri a teoriei clasice a valenţei, pentru a include şi această clasă de combinaţii au rămas fără rezultat. S-a ajuns astfel la concluzia că această teorie este incapabilă să explice formarea unor combinaţii, în care raportul de combinare între elemente, depăşeşte valorile indicate de valenţa lor.

Renunţînd la orice încercare de a include combinaţiile complexe în limitele teoriei clasice a valenţei, *Werner* elaborează o teorie nouă, *teoria coordinaţiei*, care a reprezentat punctul de plecare în interpretarea şi sistematizarea bogatului material experimental pe care îl oferea chimia acestor combinaţii.

Postulatele fundamentale ale teoriei coordinaţiei, pe baza cărora s-a explicat atît formarea combinaţiilor complexe, cît şi unele proprietăţi fundamentale ale acestora sînt acelea referitoare la:

— valenţa principală şi secundară;

— legături de valenţă dirijate.

Pe baza primului postulat s-a explicat însăşi existenţa combinaţiilor complexe, iar cel de al doilea postulat, constituie baza stereochimiei acestor combinaţii.

Renunţînd la punctul de vedere contemporan lui, după care valenţa unui element şi numărul de legături pe care acesta poate să le formeze sînt unul şi acelaşi lucru, *Werner*, presupune că elementele pot manifesta atît valenţe principale cît şi secundare.

Valenţa principală este egală cu valenţa elementului în accepţiunea clasică, în timp ce *valenţa secundară* reprezintă acea manifestare a afinităţii chimice *(afinitate reziduală)*, care conduce la formarea combinaţiilor de ordin superior, adică la unirea unor molecule, care au existenţă de sine stătătoare. Prin forţe de valenţă secundară molecule ca amoniacul şi apa se unesc cu sărurile metalelor pentru a forma amoniacaţi şi hidraţi, iar diferitele săruri între ele pentru a forma săruri duble. În terminologia modernă, valenţa principală corespunde stării de oxidare a metalului, iar valenţa secundară numărului lui de coordinaţie.

Pe baza rezultatelor, referitoare la reacţiile chimice ale combinaţiilor complexe şi a unor determinări simple de conductivitate electrică moleculară (singurele de care dispunea la vremea respectivă), *Werner* a stabilit *formulele de coordinare ale combinaţiilor complexe* indicînd, prin introducerea parantezelor mari unitatea structurală care funcţionează ca un complex.

Într-o combinaţie complexă se distinge astfel o sferă de coordinare, care conţine ionul metalic şi ionii sau moleculele legate direct de acesta (*liganzii*), delimitată prin paranteza pătrată şi o sferă de ionizare, care conţine ionii mai slab legaţi de exemplu $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Caracteristica unei combinaţii complexe este faptul că aceasta îşi menţine într-o măsură mai mare sau mai mică identitatea sferei de coordinare, chiar în soluţie. Ionii care se găsesc în afara sferei de coordinare sînt ionizaţi în soluţie apoasă şi pot fi înlocuiţi în condiţii în care sfera de coordinare rămîne neschimbată.

Pe baza celui de al doilea postulat, *Werner* ajunge cu mult înainte de descoperirea metodei de analiză roentgenografică, la elaborarea unor modele spaţiale pentru combinaţiile complexe, pe baza cărora a reuşit să explice în

mod corect unele din particularităţile structurale ale acestor combinaţii şi în primul rînd, *fenomenul de izomerie* observat la unele dintre acestea.

Structura octaedrică atribuită de *Werner* combinaţiilor complexe cu număr de coordinaţie şase, ca şi structura plan-pătrată atribuită combinaţiilor complexe tetracoordinate ale platinei divalente, au fost confirmate ulterior de toate determinările structurale efectuate. De asemenea, consecinţele stereochimice ale acestor modele în domeniul izomeriei geometrice şi optice, au fost confirmate experimental.

Pe baza teoriei coordinaţiei, *Werner* a reuşit să sistematizeze materialul experimental vast, referitor la combinaţiile complexe, să dea o formulare corectă acestor combinaţii şi să explice fenomenul de izomerie.

6.1.2. REPREZENTĂRI BAZATE PE TEORIA ELECTRONICĂ A VALENŢEI

Datorită faptului că la apariţia teoriei coordinaţiei nu existau nici un fel de date referitoare la structura atomului şi la natura afinităţii chimice, *Werner* nu a putut da o interpretare fizică reală noţiunii de valenţă secundară introdusă de el, nu a putut spune nimic despre natura legăturii chimice în combinaţii complexe.

Prima teorie care lămureşte în mare parte această problemă, este *teoria electronică a valenţei.*

Interpretarea legăturii chimice în combinaţii complexe, pe baza teoriei electronice a valenţei, adică pe baza teoriei legăturii ionice şi a teoriei legăturii covalente, înseamnă de fapt folosirea reprezentărilor care reduc această legătură fie la interacţii electrostatice şi de deformare fie la interacţii convalente. Aceasta nu constituie decît un mod de a rezolva o problemă complexă prin raportarea ei la două reprezentări relativ mai simple. Pentru combinaţiile complexe ca de altfel şi pentru combinaţiile simple, legăturile pur ionice sau pur covalente, constitue numai cazuri limită. Fiecare legătură chimică reală, conţine de fapt atît elemente de legătură ionică cît şi elemente de legătură covalentă, în unele cazuri predominînd caracterul ionic, iar în altele caracterul covalent. Aceasta înseamnă că tratarea relaţiilor dintre structura combinaţiilor complexe şi proprietăţile lor, poate fi efectuată în mod satisfăcător, numai ţinînd seama de ambele tipuri fundamentale de interacţie chimică.

Acest lucru apare pe deplin justificat, dacă se ţine seama de faptul că în aceste combinaţii *legăturile sînt heteronucleare* iar ionii complecşi se formează din ionii simpli, sau din ioni şi molecule polare, adică legătura covalent coordinativă, apare în condiţiile preexistenţei unei interacţii electrostatice.

Pe de altă parte, dacă legătura chimică în combinaţii complexe este tratată în limitele teoriei legăturii ionice, nu trebuie să se neglijeze faptul că ionii nu sînt sfere rigide, incompresibile, ci sînt supuşi polarizării sub acţiunea cîmpului electric creat de ceilalţi ioni, ceea ce are ca rezultat apariţia dipolilor induşi şi în consecinţă intensificarea atracţiei.

Mai mult decît atît, dacă din punct de vedere istoric, introducerea mai multor tipuri de legături, a corespuns unei necesități, în momentul de față s-ar putea spune că o astfel de distincție nu mai are sens.

Rezolvarea problemei referitoare la natura legăturii chimice într-o moleculă dată, se reduce în ultima instanță la determinarea distribuției densității de sarcină în molecula respectivă.

Datorită faptului că astfel de date nu sînt însă ușor accesibile, pentru descrierea interacției chimice se apelează în continuare la noțiunile de legătură ionică și covalentă, al căror conținut trebuie privit în sensul celor menționate mai sus.

Teoria legăturii ionice. Pornind de la ideea unei interacții electrostatice între ionul metalic și liganzi, *Kossel* și apoi *Magnus* au abordat în lucrările lor asupra legăturii ionice și problema formării combinațiilor complexe.

La baza calculelor lui *Kossel* au stat o serie de ipoteze simplificatoare. Astfel el consideră ionii simpli ca sfere rigide nedeformabile, între care se exercită numai interacții de tip colombian; în configurația stabilă a sistemului considerat, ionii se ating sau sînt la distanță minimă.

Din condiția minimului energiei potențiale, calculată cu ajutorul metodelor clasice, *Kossel* a prevăzut structura și stabilitatea ionilor complecși de diferite tipuri dînd astfel fenomenului de coordinare o bază energetică. Căldurile de formare calculate în acest mod, pentru o serie de ioni complecși în stare gazoasă s-au dovedit a fi în concordanță mulțumitoare cu datele experimentale.

Pe baza unor astfel de calcule electrostatice simple s-a arătat că, pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație șase, configurația cea mai stabilă este cea octaedrică, iar pentru combinațiile complexe cu număr de coordinație patru, cea tetraedrică. Această teorie n-a putut însă explica stabilitatea observată pentru combinațiile complexe cu configurație plan-pătrată.

Valorile stabilite pentru numerele de coordinație caracteristice ionilor metalici de diferite sarcini, sînt în general în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

Există însă și unele abateri de la prevederile teoriei, determinate în primul rînd de faptul că la efectuarea acestor calcule s-au folosit o serie de ipoteze simplificatoare.

Datorită acestui fapt, modelul electrostatic inițial a trebuit completat prin considerarea de pe o parte a dimensiunilor ionilor iar pe de altă parte prin introducerea efectelor generate de interacțiile de polarizare între ionul metalic și liganzi.

Considerarea ionilor și moleculelor polare ca sisteme rigide care interacționează numai conform *legii lui Coulomb*, adică ignorarea modificărilor suferite de acestea în cîmpurile electrice create de alți ioni, a generat o serie de lipsuri ale acestui model.

Astfel pe baza modelului simplu electrostatic nu s-au putut explica o serie de fapte experimentale ca: preferința ionilor metalici pentru anumiți liganzi ca și diferența observată în capacitatea ionilor metalici cu învelișuri electronice diferite de a forma combinații complexe.

Luarea în considerare a interacţiilor reciproce de polarizare metal-ligand a permis, chiar dacă numai sub aspect calitativ, explicarea fenomenelor amintite.

Pe baza celor menţionate este de aşteptat ca teoria electrostatică a lui *Kossel* să conducă la rezultate satisfăcătoare, numai în cazul în care ionul metalic şi liganzii care formează combinaţia complexă respectivă, se caracterizează atît prin polarizabilitate mică, cît şi prin acţiune polarizantă mică. În cazurile în care interacţia de polarizare are o contribuţie importantă în legătura metal-ligand, aproximaţia electrostatică nu mai poate fi corectă. Cu toate acestea, aplicată la combinaţiile complexe, teoria legăturii ionice are marele merit de a fi prevăzut structura şi stabilitatea ionilor complecşi, cu diferite numere de coordinaţie, reducînd această previziune la o simplă problemă de energetică clasică.

S-a stabilit astfel că structurile lineară, tetraedrică respectiv octaedrică reprezintă aranjamentele cele mai stabile pentru speciile bi-, tetra- respectiv hexacoordinate. Pe baza acestui model nu s-a prevăzut însă existenţa combinaţiilor complexe cu structură plan-pătrată. De asemenea, teoria electrostatică precuantică nu a putut explica proprietăţile fundamentale fizice şi chimice ale combinaţiilor complexe.

Reprezentări bazate pe teoria legăturii covalente. Alt mod de a explica mecanismul de formare a combinaţiilor complexe în limitele teoriei electronice a valenţei, constă în folosirea reprezentărilor bazate pe teoria legăturii covalente.

Extinzînd la combinaţiile complexe *teoria lui Lewis*, asupra legăturii covalente ca o legătură de doi electroni, *Sidgwick*, dă o interpretare electronică structurii acestor combinaţii. Spre deosebire de schema fundamentală a formării legăturii homeopolare, în care fiecare component participă la perechea de legătură, cu cîte un electron, ideea principală în această tratare este că în legătura metal-ligand, perechea de electroni este cedată numai de unul dintre participanţi, anume de ligand. Din punctul de vedere al acestei teorii formarea combinaţiilor complexe a fost explicată prin tendinţa ionului metalic central de a realiza o configuraţie electronică stabilă de tip gaz rar.

În acest sens, *Sidgwick* postulează că un ion metalic va coordina atîţi liganzi, încît numărul său atomic efectiv să fie egal cu acela al gazului rar cel mai apropiat. De exemplu, în ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ numărul atomic efectiv al cobaltului 36, rezultă în modul următor:

$$\text{Co(III)} - 24 \text{ electroni}$$

$$6(:NH_3)\ 6\cdot 2 = \frac{12}{36} \text{ electroni}$$

Deşi pentru unele combinaţii complexe, numerele atomice efective ale ionilor metalici determinate în acest mod sînt egale cu numerele atomice ale unor gaze rare, există însă şi multe excepţii.

Datorită acestui fapt *regula lui Sidgwick* n-a cunoscut o răspîndire prea mare, ea are însă meritul de a fi subliniat existenţa unor *elemente cu caracter covalent în legătura metal-ligand.*

6.1.3. TEORIILE CUANTICE ALE LEGĂTURII COORDINATIVE

Teoria modernă a combinaţiilor complexe este o teorie electronică cuantică. Este o teorie electronică, deoarece proprietăţile fundamentale ale acestor combinaţii sînt determinate de structura lor electronică, este în acelaşi timp o teorie cuantică, datorită faptului că stările electronilor în sistemele atomice pot fi descrise corect numai cu ajutorul mecanicii cuantice.

Pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinaţiile complexe şi pentru explicarea proprietăţilor lor fundamentale, au fost folosite trei metode şi anume:

— metoda legăturii de valenţă, MLV (a lui *Pauling*);

— teoria cîmpului cristalin, TCC (a lui *Bethe*);

— teoria orbitalelor moleculare, TOM (a lui *Mulliken*).

Ipotezele care stau la baza acestor metode de calcul, au caracter contradictoriu şi anume în TCC combinaţia complexă este considerată ionică, în timp ce în TOM şi MLV combinaţia complexă este considerată covalentă.

Cu toate acestea, cele trei metode care tratează aceeaşi problemă din puncte de vedere diferite, nu sînt complet opuse una alteia, dimpotrivă ele se completează într-o oarecare măsură, conducînd adesea la rezultate asemănătoare, aşa cum a arătat studiul comparativ al lui *Van Vleck*.

Această corespondenţă între rezultate a permis elaborarea unui model unitar pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinaţii complexe, denumit *teoria cîmpului liganzilor* (TCL) *care reprezintă de fapt o combinare a ideilor lui Bethe şi Van Vleck cu acelea ale lui Mulliken.* Datorită acestui fapt, TCL se dovedeşte instrumentul cel mai indicat pentru studiul combinaţiilor complexe.

Deşi cele trei teorii folosesc modele fizice diferite ca bază de calcul a interacţiei metal-ligand, o caracteristică comună acestora, este faptul că toate folosesc în mod riguros şi explicit, proprietăţile de simetrie ale sistemelor considerate.

6.1.3.1. METODA LEGĂTURII DE VALENŢĂ

Reprezintă prima *metodă mecanic cuantică* folosită în studiul combinaţiilor complexe.

Această metodă porneşte de la ideea că într-o combinaţie complexă legătura metal-ligand este o legătură covalentă de tip σ, donor-acceptor la formarea căreia ionul metalic, acceptorul, contribuie cu o orbitală hibridă vacantă iar ligandul, donorul, cu o orbitală atomică ocupată de o pereche de electroni.

Participarea ionului metalic cu orbitale hibride este justificată de faptul că, în interacţia cu orbitalele liganzilor, acestea permit o acoperire maximă după cum indică şi datele din tabelul 6.1.

Pe baza unui proces de hibridizare se poate arăta că dintr-o orbitală s și trei orbitale p, se obțin patru orbitale echivalente, orientate către vîrfurile unui tetraedru regulat, hibridizare de tip sp^3; dintr-o orbitală $s(ns)$ trei orbitale $p(np)$ și două orbitale $d[(n-1)d]$ se obțin șase orbitale echivalente orientate către vîrfurile unui octaedru regulat, hibridizarea de tip d^2sp^3; dintr-o orbitală $s(ns)$, două orbitale $p(np)$ și o orbitală $d[(n-1)\,d]$ se obțin patru orbitale echivalente orientate către vîrfurile unui pătrat, hibridizare de tip dsp^2.

Această teorie a explicat comportarea magnetică, observată la combinații complexe și anume, faptul că un ion metalic dat formează cu liganzi diferiți combinații care se deosebesc din acest punct de vedere.

Tabelul 6.1

Tăriile relative ale legăturilor formate prin diferite orbitale atomice și hibride

orbitala	valoarea maximă relativă a părții angulare
s	1
p_x, p_y, p_z	$\sqrt{3}$
d_z^2	$\sqrt{5}$
d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{2}}$
dx^2-y^2	
sp^3	2
dsp^2	2,694
sp^2	1,991
sp	1,932
d^2sp^3	2,923

De exemplu, ionul complex $[FeF_6]^{3-}$ posedă un moment magnetic echivalent la cinci electroni impari, în timp ce momentul magnetic determinat pentru ionul $[Fe(CN_6)]^{-3}$ indică prezența unui singur electron impar. O comportare analoagă s-a observat și la combinațiile complexe ale altor ioni metalici. Pe baza unor astfel de date s-a ajuns la concluzia că liganzii trebuie să aibă un rol important la determinarea naturii legăturii metal-ligand în astfel de combinații și în consecință la comportarea lor magnetică. Pentru a explica diferențele observate din acest punct de vedere, *Pauling* pornește de la ideea că în combinațiile care conțin liganzi cu proprietăți donoare puternice cum ar fi de exemplu ionul CN^-, legătura metal-ligand are un caracter predominant covalent. Hibridizarea orbitalelor atomice ale ionului metalic, necesară în astfel de cazuri, reduce numărul orbitalelor disponibile pentru electronii d ai acestuia. Cu alte cuvinte este posibil ca pentru anumiți ioni metalici, formarea unei astfel de combinații să nu fie compatibilă cu distribuția electronică corespunzătoare stării fundamentale a ionului metalic și să impună promovarea din punct de vedere energetic a unor electroni.

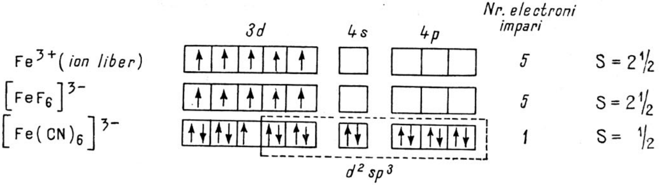
Pentru un ion metalic de tip $3d$, orbitalele atomice vacante, necesare în procesul de hibridizare, se pot realiza fie prin împerecherea electronilor în nivelul $3d$, fie prin promovarea lor într-o orbitală de energie mai mare decît orbitalele $4p$. Din aceste două posibilități, prima este mai favorabilă din punct de vedere energetic.

Un astfel de proces de împerechere modifică numărul electronilor necuplați, micșorînd în consecință spinul total al sistemului.

În combinațiile complexe care conțin liganzi cu capacitate donoare mai redusă sau liganzi puternic electronegativi, legătura metal-ligand se realizează prin interacții electrostatice. În asemenea combinații hibridizarea orbitalelor atomice nu este necesară și în consecință distribuția electronilor în nivelul d, rămîne aceeași în combinația complexă ca și în ionul liber. Cu alte cuvinte o interacție pur electrostatică nu modifică configurația electronică a ionului metalic și în consecință spinul sistemului se menține maxim.

Pe baza comportării lor magnetice combinaţiile complexe au fost iniţial împărţite în combinaţii *covalente* şi *ionice* iar momentul magnetic a fost folosit ca un *criteriu al tipului de legătură.*

Cele discutate pot fi ilustrate folosind ca exemplu combinaţii complexe ale fierului (III):



(Sînt delimitate orbitalele care participă la hibridizare)

După cum se poate observa, în cazul unei combinaţii covalente cum este considerată combinaţia $[Fe(CN_6)]^{3-}$ spinul total al sistemului este mai mic decît acela al ionului liber, în timp ce pentru combinaţia ionică $[FeF_6]^{3-}$ spinul total este egal cu acela al ionului liber.

Pentru a explica existenţa combinaţiilor complexe cu spin maxim, metoda legăturii de valenţă, recurge fie la interacţii electrostatice, fie presupune o hibridizare de tip $sp^3d^2 \cdot (nsnp^3nd^2)$.

Prima interpretare conduce uneori la rezultate contradictorii cu datele experimentale în sensul că unele combinaţii clasificate drept ionice pe baza acestui criteriu, prezintă proprietăţi caracteristice combinaţiilor covalente. Din motive energetice, cea de a doua explicaţie este în majoritatea cazurilor imposibilă.

Pentru a explica unele proprietăţi ale combinaţiilor complexe ca stabilitate, structură etc., *Pauling* presupune că ionii metalelor tranziţionale pot forma cu liganzii care prezintă orbitale vacante, pe lîngă legături simple, σ, şi legături multiple, cunoscute sub numele de legături π.

Formarea unei legături π, în care ionul metalic este donorul, conduce la întărirea legăturii metal-ligand şi contribuie la reducerea sarcinii negative acumulate pe ionul metalic în urma coordinării liganzilor.

Există o serie de date care indică prezenţa legăturilor π în combinaţiile complexe dintre care pot fi menţionate acelea referitoare la stabilitatea unor astfel de combinaţii, la modificarea frecvenţelor de vibraţie ir, la micşorarea lungimii legăturilor etc.

Deşi metoda legăturii de valenţă permite interpretarea structurii multor combinaţii complexe, inclusiv a celor cu structură plan-pătrată, posibilităţile ei în ceea ce priveşte interpretarea proprietăţilor fundamentale ale acestor combinaţii, rămîn totuşi limitate. Unele din aceste proprietăţi cum sînt spectrele de absorbţie, nu au putut fi deloc explicate pe baza acestei teorii, iar pentru alte proprietăţi cum sînt cele magnetice rezultatele obţinute sînt limitate.

Cu toate aceste limitări metoda legăturii de valenţă a ajuns la o serie de rezultate care sînt menţnute şi în teoriile mai noi.

Dintre acestea poate fi menţionată ideea despre *hibridizarea orbitalelor atomice*, despre caracterul *donor-acceptor* al legăturii metal-ligand ca şi despre *posibilitatea de formare a legăturilor* π.

6.1.3.2. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN — TCC

Bazele TCC se găsesc în lucrarea lui *Bethe* „Scindarea termenilor în cristale", publicată în 1929. În această lucrare, *Bethe* arată că stările care rezultă dintr-o configuraţie electronică dată, degenerate în ionul liber, se scindează în două sau mai multe stări neechivalente, cînd ionul este introdus într-o reţea cristalină ionică. Folosind metodele teoriei grupurilor, *Bethe* arată cum pot fi determinate stările care rezultă în aceste condiţii, în funcţie de simetria reţelei.

Aplicată la combinaţii complexe, teoria cîmpului cristalin, reprezintă o dezvoltare pe bază cuantică a concepţiilor electrostatice iniţiale.

În limitele acestei teorii interacţia ion metalic-ligand este tratată ca o problemă pur electrostatică în care liganzii sînt reprezentaţi ca sarcini punctiforme. Neglijarea completă a interacţiei covalente arată că într-o astfel de tratare rolul liganzilor se reduce la producerea unui cîmp electric *cîmp cristalin* al cărui efect este distrugerea simetriei sferice a ionului liber.

Caracterul cuantic al acestei teorii rezultă din faptul că, la baza descrierii combinaţiilor complexe, stau legi din mecanica cuantică.

Scindarea termenilor ionului metalic în cîmpuri de diferite simetrii. Teoria cîmpului cristalin urmăreşte să explice origina şi să stabilească consecinţele scindării nivelelor energetice ale unui ion metalic sub acţiunea vecinătăţii lui chimice. Metodele generale folosite pentru determinarea simetriei şi a gradului de degenerare a nivelelor în care se scindează un nivel dat, se bazează pe teoria grupurilor de simetrie. Succesiunea nivelelor rezultate precum şi separarea lor energetică, poate fi determinată cu ajutorul *metodei perturbaţiilor*.

Fără să se insiste asupra acestor aspecte, în cele ce urmează se va da o interpretare calitativă fenomenului de scindare a termenilor ionului metalic, în cîmpul creat de liganzi.

În acest scop se va considera cel mai simplu caz din punct de vedere teoretic şi anume acela al unei combinaţii complexe cu structură octaedrică în care ionul metalic are configuraţia d^1. Un astfel de caz se întîlneşte de exemplu în ionul complex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

În ionul liber acest electron se poate găsi cu aceeaşi probabilitate în oricare din cele cinci orbitale *d*, deoarece toate au aceeaşi energie. În condiţiile în care ionul metalic se găseşte în cîmpul creat de şase liganzi, situaţia se schimbă. În general interacţia ionului metalic cu liganzii conduce la destabilizarea orbitalelor *d*. Dacă într-o combinaţie complexă hexacoordinată cei şase liganzi ar fi astfel dispuşi încît fiecare să se găsească la aceeaşi distanţă de cele cinci orbitale *d* (ceea ce ar corespunde unui cîmp de simetrie sferică)

cîmpul creat de liganzi ar afecta toate aceste orbitale în aceeaşi măsură. În aceste condiţii orbitalele d ar continua să rămînă degenerate, dar din cauza interacţiei cu liganzii, energia lor ar fi considerabil mai mare decît energia pe care acestea o au în ionul metalic liber. Cu alte cuvinte, în condiţii de simetrie sferică orbitalele d ar fi destabilizate toate în aceeaşi măsură.

Dacă cei şase liganzi sînt situaţi în vîrfurile unui octaedru regulat, în al cărui centru se găseşte ionul metalic, orbitalele d nu mai rămîn echivalente ci se scindează în două nivele, unul dublu degenerat de simetrie e_g format din orbitalele d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ şi al doilea triplu degenerat de simetrie t_{2g}, format din orbitalele d_{xy}, d_{yz} şi d_{xz}. (Pentru un ion metalic situat într-un cîmp de simetrie cubică nivelele t_{2g} şi e_g au acelaşi rol pe care orbitalele s, p, d. îl au pentru ionul liber şi de aceea pot fi considerate ca orbitale atomice distorsionate cubic). Diferenţierea din punct de vedere energetic a orbitalelor d, într-un cîmp de simetrie octaedrică este o consecinţă a gradului diferit de interacţie a acestora cu vecinătatea ionului metalic. Datorită orientării lor în direcţia liganzilor (axele de coordonate fiind luate în aceeaşi direcţie) orbitalele $d_{x^2-y^2}$ respectiv d_{z^2} vor interacţiona mai puternic cu liganzii decît orbitalele d_{xy}, d_{xz} respectiv d_{yz}, orientate de-a lungul bisectoarelor unghiurilor formate de direcţiile de legătură. Datorită acestui fapt, într-un cîmp de simetrie octaedrică orbitalele $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2} vor fi mai înalte în energie decît orbitalele d_{xy}, d_{xz} respectiv d_{yz}.

Aceste rezultate pot fi reprezentate schematic în diagrame de tipul celor indicate în figura 6.1, din care reiese scindarea grupului de orbidale d, în cîmpuri de simetrie octaedrică şi tetraedrică.

Separarea între componentele scindării este indicată de parametrul de scindare, reprezentat simbolic prin Δ sau $10\ Dq$.

Determinarea prin calcul a acestui parametru în limitele modelului electrostatic se poate realiza numai pe baza unui calcul cu totul aproximativ, ceea ce micşorează mult valoarea rezultatelor obţinute. Datorită acestui fapt, parametrul de scindare Δ se determină din date experimentale, de exemplu din poziţia maximului de absorbţie în domeniul lungimilor de undă mari.

Poziţia relativă a orbitalelor e_g şi t_{2g} faţă de aceea a orbitalelor d nescindate, se poate stabili în modul următor. Se consideră un ion metalic avînd configuraţia d^{10}, situat într-un cîmp de simetrie sferică. După cum s-a menţionat deja în aceste condiţii orbitalele d continuă să rămînă degenerate, energia lor însă fiind mai mare decît energia pe care acestea o au în ionul liber.

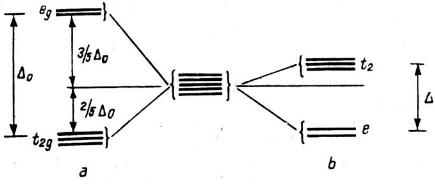


Fig. 6.1. Scindarea orbitalelor d:
a — în cîmpuri de simetrie octaedrică; *b* — în cîmpuri de simetrie tetraedrică.

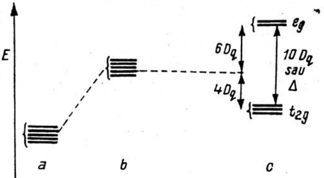


Fig. 6.2. Energia orbitalelor d în : a – ionul lib r; b – ionul într-un cîmp de simetrie sferică; c_3 — ionul într-un cîmp de simetrie octaedrică.

Dacă cele şase sarcini punctiforme discrete sînt repartizate în cele şase poziţii octaedrice în jurul ionului metalic energia sistemului (d^{10}) considerat ca un tot nu se modifică. După cum se ştie în aceste condiţii grupul de orbitale d se scindează în nivelele t_{2g} şi e_g, energia nivelului e_g fiind mai mare decît aceea a nivelului t_{2g}. În consecinţă, creşterea totală în energie a celor patru electroni e_g trebuie să fie compensată de descreşterea totală în energie a celor şase electroni t_{2g}. Acest lucru este echivalent cu raportul $\frac{3}{5} : \frac{2}{5}$ pentru poziţiile relative ale celor două grupe de orbitale, după cum indică de altfel, şi fig. 6.2, care reprezintă schematic diagrama nivelelor de energie în situaţiile considerate.

Pe baza unui raţionament analog se poate arăta că pentru o combinaţie complexă cu structură tetraedrică scindarea grupului de orbitale urmează acelaşi model ca cel indicat pentru o combinaţie complexă cu structură octaedrică, dar cu inversarea nivelelor (v. fig. 6.1).

Această situaţie este o consecinţă a faptului că într-o înconjurare tetraedrică lobii orbitalelor t_{2g} se găsesc mai aproape de liganzi decît aceia ai orbitelor e_g şi în consecinţă aceste orbitale vor fi afectate într-o măsură mai mare, adică vor fi mai înalte în energie decît orbitalele e_g.

Deoarece într-o astfel de combinaţie numărul liganzilor este mai mic, iar orbitalele ionului metalic nu sînt orientate direct către liganzi, valoarea parametrului de scindare Δ_T este mai mică decît în cazul unei combinaţii complexe octaedrice. Acest lucru este confirmat atît de calcul cît şi de date experimentale.

Pentru a putea aprecia scindarea termenilor care rezultă din configuraţia d^1 considerată în cîmpuri de simetrie octaedrică şi tetraedrică este indicat să se amintească faptul că scindarea termenilor care rezultă dintr-o configuraţie d^n urmează calitativ acelaşi model ca şi scindarea orbitalelor monoelectronice caracterizate prin acelaşi simbol (s-S, p-P, d-D etc.).

Termenul fundamental al ionului Ti^{3+}, de altfel singurul termen care rezultă din configuraţia d^1 este $^2D(L = 2;\ S = {}^1/_2$, degenerarea orbitală $2L + 1 = 5$; componentele de multiplet $^2D_{3/2}$ şi $^2D_{5/2}$.

Într-un cîmp de simetrie octaedrică termenul ^2D de cinci ori degenerat în ionul liber, urmează calitativ acelaşi model de scindare ca şi grupul de orbitale d şi anume:

$$^2D \longrightarrow {}^2T_{2g} + {}^2E_g$$

termenul $^2T_{2g}$ fiind *termenul fundamental.*

Literele mici sînt folosite pentru a reprezenta starea unui electron în cîmpuri de diferite simetrii, ceea ce corespunde cu reprezentarea stărilor lui

în atomul liber prin simbolurile *s*, *p*, *d*, *f* etc., în timp ce literele mari sînt folosite pentru a reprezenta stările sistemului în totalitate.

Pe baza teoriei grupurilor se poate demonstra că scindarea unui termen *D* urmează același model și în cazul unei combinații complexe tetraedrice, dar așezarea reciprocă a nivelelor este inversată, adică termenul triplu degenerat T_2 este mai înalt în energie decît termenul dublu degenerat *E*, care devine termen fundamental.

Scăderea simetriei cîmpului cristalin determină o creștere în complexitatea scindării termenilor, care rezultă dintr-o configurație d^n dată.

Pentru a ilustra acest lucru se va considera scindarea termenilor care rezultă din configurația d^1 în cîmpuri de diferite simetrii.

Pentru aceasta se pornește de la schema scindării termenilor într-un cîmp de simetrie octaedrică. Deoarece în cazul configurației d^1 nu există repulsii interelectronice, termenii care rezultă în urma diferitelor scindări pot fi corelați cu orbitalele *d*.

Dacă octaedrul de liganzi e alungit de-a lungul unei diagonale, de exemplu dacă liganzii situați de-a lungul axei *z* sînt îndepărtați astfel încît distanța metal-ligand pentru aceștia să fie ceva mai mare decît pentru liganzii din planul *xy* se obține o structură tetragonală. Datorită faptului că liganzii din planul *xy* sînt mai aproape de ionul metalic central decît cei de-a lungul axei *z*, orbitalele *d* situate în acest plan, anume $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy}, vor suferi o repulsie mai mare, ceea ce determină o creștere în energie a acestora. Orbitalele *d*, situate de-a lungul axei *z*, sau în planurile *xz* și *yz* vor suferi o repulsie mai mică din partea liganzilor, care sînt deplasați de-a lungul axei *z*. Acest lucru determină o descreștere apreciabilă în energia orbitalei d_{z^2} și o descreștere ușoară în energia orbitalele d_{xz} și d_{yz}, față de energia lor relativă într-un cîmp de simetrie octaedrică.

Îndepărtarea completă a celor doi liganzi situați de-a lungul axei *z* conduce la o structură plan-pătrată. În aceste condiții are loc o creștere mai departe a energiei orbitalelor $d_{x^2-y^2}$ și d_{xy} și descreșterea energiei orbitalelor d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}.

Diagramele din figura 6.3 indică scindarea orbitalelor *d* în cazurile considerate.

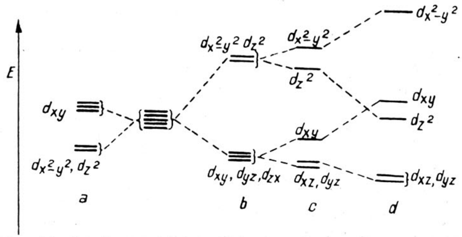


Fig. 6.3. Scindarea orbitalelor *d* în cîmpuri de diferite simetrii:
***a* — tetraedrică; *b* — octaedrică; *c* — tetragonală și *d* — plan pătrată.**

Scindarea termenilor ionilor cu configurație d^n. Pentru ionii metalici cu mai mulți electroni în nivelul *d*, interpretarea scindării termenilor este mai dificilă. Cu toate acestea există unele diagrame, cu ajutorul altora, care sînt în general mult mai ușor de obținut. Una din aceste relații stabilește că pentru o pereche de configurații electronice d^n și $d^{10-n}(n = 1 ... 4)$ (adică pentru configurații în care numărul de electroni *d* și de goluri *d* în nivelul d^{10} este același) se obține aceeași schemă de scindare a termenilor însă cu inversarea lor. Acest lucru este o consecință a faptului, că un gol *d* poate fi asimilat cu un pozitron pentru care interacția cu cîmpul cristalin va fi aceeași în valoare absolută ca și în cazul electronului, dar de semn contrar. Astfel de exemplu pentru un ion cu configurația d^9, care poate fi considerată ca avînd un gol *d* în învelișul d^{10}, termenul fundamental este un termen ^2D de cinci ori degenerat, iar schema scindării este aceeași ca cea obținută pentru configurația d^1, însă cu inversarea nivelelor. Dacă la aceasta se adaugă faptul că într-un cîmp de simetrie tetraedrică, scindarea termenilor urmează calitativ același model ca și într-un cîmp de simetrie octaedrică se ajunge la concluzia că pe baza diagramei nivelelor de energie stabilită pentru configurația d^1 într-un cîmp de simetrie octaedrică se pot construi alte trei diagrame și anume, pentru configurația d^1 într-un cîmp de simetrie tetraedrică și pentru configurația d^9, în cîmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică.

Dacă se reprezintă variația energiei termenilor în funcție de parametrul de scindare Δ, se obține o diagramă *Orgel*, care pentru cazurile discutate este reprezentată în fig. 6.4.

Pentru stabilirea diagramei nivelelor de energie în cazul unui ion cu mai mulți electroni în nivelul *d*, trebuie să se țină seama și de efectele altor acțiuni perturbatoare, care operează în asemenea sisteme și anume repulsia interelectronică și interacția spin-orbită.

Repulsia dintre electroni determină scindarea nivelelor energetice ale ionului liber în termeni, caracterizați prin numerele cuantice *L* respectiv *S*, care reprezintă numărul cuantic orbital, respectiv de spin rezultant.

Cuplarea spin-orbită care operează ca o perturbare într-un nivel *d* parțial ocupat, este determinată de interacțiunea dintre dipolii magnetici asociați cu momentul unghiular orbital respectiv de spin rezultant.

Această perturbare are ca efect ridicarea mai departe a degenerării termenilor, care se scindează în stări (pentru cazurile în care momentul unghiular orbital *L*, respectiv de spin *S*, nu sînt zero) caracterizate prin numărul cuantic intern *J*, (care este o măsură a momentului unghiular total, *spin + orbită* al sistemului de electroni) cu energii foarte apropiate, ceea ce conduce la o structură de multiplet.

Cîmpul electric creat de vecinătatea unui ion metalic procură un potențial suplimentar, de perturbare care operează asupra nivelelor energetice finale ale acestuia.

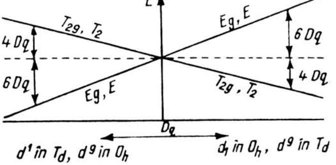


Fig. 6.4. Diagrama Orgel pentru configurațiile d^1 și d^9 în cîmpuri de simetrie octaedrică și tetraedrică.

Energiile relative ale componentelor scindării depind de tăria interacţiei ionului metalic cu vecinătatea lui. Dacă această interacţie nu e prea mare, termenii caracterizaţi prin numerele cuantice L şi S îşi păstrează sensul. În aceste sisteme rolul determinant revine interacţiei dintre electroni, faţă de care cîmpul cristalin acţionează ca o perturbare conducînd la scindarea termenilor ionului liber. Această situaţie în care fiecare termen al ionului liber se scindează separat, menţinîndu-şi multiplicitatea de spin, corespunde *cîmpului slab.*

Dacă însă interacţia ionului metalic cu vecinătatea lui, produce separări suficient de mari între nivelele atomice distorsionate cubic, ceea ce înseamnă o energie a cîmpului cristalin suficient de mare, energia interacţiei interelectronice devine neglijabilă. În asemenea sisteme stările atomice caracterizate printr-o anumită valoare a lui L îşi pierd sensul, adică cuplarea $L-S$ este distrusă. Această situaţie corespunde cazului *cîmp puternic.*

În aceste condiţii distribuţia electronilor este determinată de cîmpul creat de liganzi, ceea ce înseamnă că orbitalele t_{2g} vor fi ocupate cu electroni înaintea orbitalelor e_g.

Stările care rezultă din configuraţia astfel obţinută sînt determinate prin considerarea interacţiei electronilor d repartizaţi pe nivelele t_{2g} şi e_g.

Pentru o definire mai precisă a noţiunilor de cîmp slab şi cîmp puternic este necesar să se stabilească raportul în care se găseşte ca mărime, energia de perturbare a cîmpului cristalin E_0 faţă de celelalte două energii de perturbare E_r (energia potenţială corespunzătoare repulsiei interelectronice) şi E_{ls} (energia potenţială corespunzătoare interacţiei spin-orbită.). Deoarece energia corespunzătoare interacţiei spin-orbită este întotdeauna mai mică decît energia corespunzătoare repulsiei interelectronice, (adică $E_{ls} < E_r$) cele trei mărimi E_o, E_r şi E_{ls} se pot găsi între ele în următoarele rapoarte:

$$E_o < E_{ls} < E_r$$

$$E_{ls} < E_o < E_r$$

$$E_{ls} < E_r < E_o$$

Primul caz corespunde cîmpului foarte slab, în care scindarea produsă de cîmpul cristalin este mai mică chiar decît separarea între componentele unui multiplet. Această situaţie se întîlneşte la combinaţiile complexe ale lantanidelor.

Cazul al doilea corespunde cîmpului slab, în care scindarea determinată de cîmpul cristalin e mai mică decît separarea între diferiţii termeni ai ionului liber. Acest caz se întîlneşte la combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale din prima serie. Ultimul caz corespunde cîmpului puternic, în care energia de perturbare a cîmpului cristalin este mai mare decît energiile celorlalte două acţiuni pertubatoare considerate. Această situaţie se întîlneşte în special la combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale din cea de a doua şi a treia serie deşi nu este exclusă nici pentru unele combinaţii ale metalelor din prima serie. Pentru a ilustra scindarea termenilor unui ion metalic care conţine mai mulţi electroni în nivelul d, se va considera în cele ce urmează cazul configuraţiei d^2.

Pentru stabilirea diagramei nivelelor de energie ale unui astfel de ion într-un cîmp slab de simetrie octaedrică se pleacă de la termenii atomici puri, a căror energie este cunoscută din date spectrale şi se consideră efectul de perturbare al cîmpului cristalin.

După cum se ştie termenii care rezultă din configuraţia d^2, în cazul ionului liber sînt, în ordinea creşterii energiei, ^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S.

Rezultatele calculelor arată că într-un cîmp de simetrie octaedrică fiecare termen se scindează separat conform datelor prezentate în tabelul 6.2.

Tabelul 6.2

Scindarea unor termeni care rezultă din configuraţii d^n în cîmpuri de simetrie octaedrică şi tetraedrică

Termen	O_h	T_d
S	A_{1g}	A_1
P	T_{1g}	T_1
D	$E_g + T_{2g}$	$E + T_2$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$	$A_2 + T_1 + T_2$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$	$E + T_1 + 2T_2$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$

Termenii T_{1g} care rezultă din cei doi termeni triplet ^3F respectiv ^3P, pot interacţiona unul în altul, efectul acestei interacţii fiind coborîrea termenului $T_{1g}(F)$ şi ridicarea cu aceeaşi cantitate a termenului $T_{1g}(P)$ după cum indică şi diagrama din fig. 6.5, care reprezintă scindarea termenilor triplet consideraţi într-un cîmp de simetrie octaedrică.

Pentru un ion metalic cu configuraţia d^2, într-un cîmp puternic de simetrie octaedrică sînt posibile următoarele configuraţii: t_{2g}^2, $t_{2g}^1\ e_g^1$ respectiv e_g^2.

Termenii care rezultă din aceste configuraţii pot fi determinaţi cu ajutorul teoriei grupurilor. Fig. 6.6 reprezintă corelaţia între termenii care rezultă din configuraţia d^2, într-un cîmp de simetrie octaedrică slab şi puternic.

În funcţie de tăria cîmpului creat de liganzi, combinaţiile complexe se pot deosebi prin comportarea lor magnetică. Astfel în timp ce pentru combinaţiile complexe în care se realizează un cîmp slab, termenul cu spin maxim continuă să rămînă termenul fundamental, pentru unele combinaţii în care se realizează un cîmp puternic, termenul fundamental poate avea o multiplicitate de spin mai mică decît acela corespunzător ionului liber.

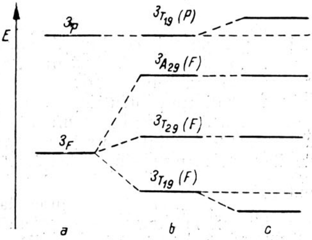


Fig. 6.5. Schema scindării termenilor ^3F şi ^3P (configuraţia d^2) în cîmp octaedric slab şi efectul interacţiei de configuraţie asupra nivelelor $^3T_{1g}$.

a + *b* + *c*
ion liber *efectul cîmpului cristalin* *efectul interacţiei de configuraţei*

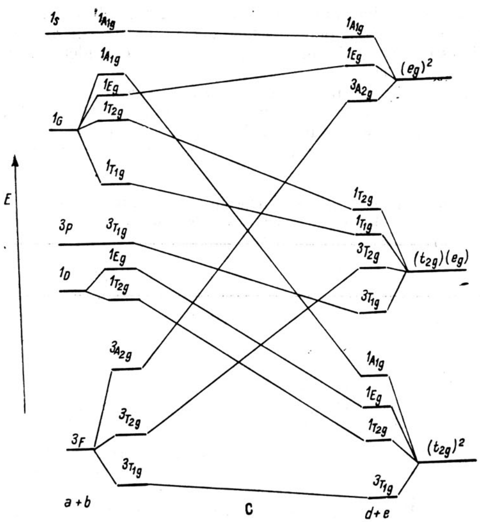


Fig. 6.6. Schema scindării termenilor (configuraţii d^2) în cîmpul octaedric;

a — ionul liber; *b* — cîmp cristalin slab; *c* — cîmp cristalin intermediar; *d* — interacţie electronică slabă; *e* — configuraţia în cîmp puternic.

Din această cauză combinaţiile complexe în care se realizează un cîmp slab se mai numesc combinaţii complexe de tip spin maxim, sau spin liber, iar cele în care se realizează un cîmp puternic, combinaţii complexe de tip spin minim sau spin cuplat.

În realitate pentru simetria octaedrică diferenţierea, în cele două tipuri de combinaţii se referă la configuraţiile d^4, d^5, d^6, şi d^7. Pentru celelalte configuraţii ale ionului central, multiplicitatea şi simetria prevăzute pentru stările fundamentale sînt aceleaşi atît în cazul cîmpului slab cît şi al cîmpului puternic.

Din cele discutate, se ajunge la concluzia că TCC a avut o contribuţie considerabilă la explicarea proprietăţilor fundamentale (spectre de absorbţie, proprietăţi magnetice şi termodinamice) ale combinaţiilor complexe.

În acelaşi timp însă, se desprinde în mod clar ideea că aplicarea acestei teorii la studiul combinaţiilor complexe este limitată de premisele ei fundamentale ca si de ipotezele făcute pentru simplificarea calculelor.

Imposibilitatea de a descrie, pe baza acestei teorii, interacţia covalentă, limitează sfera ei de aplicabilitate la aşazisele *combinaţii complexe ionice*.

Există însă dovezi experimentale directe care arată că şi în combinaţiile complexe, în care legătura poate fi considerată predominant ionică, are loc o acoperire, deşi într-o măsură mică, totuşi importantă, a orbitalelor metalului şi ligandului. În asemenea condiţii o aproximaţie pur electrostatică ca aceea a cîmpului cristalin nu permite o explicaţie corectă şi o interpretare cantitativă a structurii şi proprietăţilor fundamentale ale combinaţiilor complexe.

Datorită acestui fapt o descriere pe baza unei scheme de orbitale moleculare este mai aproape de realitate decît este descrierea pe baza TCC.

6.1.3.3. TEORIA CÎMPULUI LIGANZILOR — TCL

Spre deosebire de teoria cîmpului cristalin, teoria cîmpului liganzilor admite că între ionul metalic central şi liganzi există o oarecare interacţie covalentă ca şi o interacţie electrostatică.

Această teorie se bazează pe metoda orbitalelor moleculare, *MOM*, de obicei în aproximaţia *LCAO* (de combinare liniară a orbitalelor atomice).

Dacă se cunosc toate orbitalele moleculare (*OM*) ale sistemului cu ajutorul lor se pot determina proprietăţile fundamentale ale acestuia, cu alte cuvinte din punctul de vedere al acestei teorii, problema fundamentală este determinarea *OM* ale sistemului.

Pentru stabilirea orbitalelor atomice ale ionului metalic şi ale liganzilor care pot participa la formarea *OM* se folosesc metodele teoriei grupurilor. În cele ce urmează această problemă va fi abordată în mod schematic, calitativ.

Orbitalele atomice care se pot combina pentru formarea *OM* trebuie să răspundă la anumite condiţii de energie, acoperire şi simetrie care ar putea fi formulate în modul următor:

— să aibă energii asemănătoare;
— să prezinte o acoperire bună în aceeaşi regiune a spaţiului;
— să aibă aceeaşi simetrie.

Din combinarea lineară a orbitalelor ionului metalic şi a orbitalelor moleculare ale liganzilor care îndeplinesc condiţiile menţionate se obţin orbitale moleculare liante şi antiliante ale sistemului considerat.

Orbitale moleculare σ. În cazul unei combinaţii complexe cu structură octaedrică, conţinînd liganzi identici, în condiţiile unei interacţii σ, orbitalele ionului metalic, disponibile pentru formarea legăturilor sînt: $(n-1)d_{z^2}$, $(n-1)\, d_{x^2-y^2}$, ns şi $np(p_x,\ p_y)$ respectiv p_z).

Orbitalele $(n-1)\, d_{xy}$, $(n-1)\, d_{yz}$ şi $(n-1)\, d_{xz}$, nu pot participa la formarea legăturilor σ, deoarece nu se pot acoperi cu nici o orbitală de-a lungul direcţiei de legătură metal-ligand. Aceste orbitale pot participa însă la formarea orbitalelor moleculare π ($OM\pi$). Alte orbitale, în afara celor menţionate ($(n-1)\, d_{z^2}$, $(n-1)\, d_{x^2-y^2}$, ns, np) sînt excluse pe baza condiţiei de energie impuse.

Clasificarea funcţiilor de undă ale orbitalelor atomice (*OA*) în conformitate cu simetria sistemului considerat, conduce la următoarele rezultate: orbitala atomică s aparţine reprezentării a_{1g} perechea de orbitale $d(d_{x^2-y^2}$ şi

d_{z^2}) aparţin reprezentării ay iar grupul de orbitale p, reprezentării t_{1u}. Se ajunge astfel la concluzia că pentru o combinaţie complexă cu structură octaedrică, OM σ aparţin următoarelor tipuri de simetrie: A_{1g}, E_g şi T_{1u}.

Pentru determinarea combinărilor proprii ale orbitalelor atomice ale liganzilor, care se pot acoperi cu cele şase orbitale atomice ale ionului metalic se poate folosi metoda $LCAO$. În multe cazuri însă, combinările lineare ale orbitalelor atomice ale liganzilor pot fi stabilite într-un mod mult mai simplu. Considerînd o orbitală atomică a ionului metalic (care face parte din baza reprezentărilor ireductibile menţionate) orbitala moleculară a liganzilor, care poate interacţiona cu aceasta, se obţine prin combinarea lineară a orbitalelor atomice ale liganzilor, orientate în spre lobii orbitalei atomice a ionului metalic, considerată.

Semnul cu care se ia funcţia orbitalei, coincide cu semnul orbitalei atomice în lobul respectiv, iar coeficientul va fi proporţional cu amplitudinea funcţiei în lobul considerat.

Dintre orbitalele atomice ale liganzilor, care în condiţiile interacţiei σ trebuie să fie orientate în direcţia legăturilor metal-ligand, pot fi considerate orbitalele s şi orbitalele p, sau anumite combinări ale acestora.

În condiţiile în care orbitalele p ale liganzilor sînt acelea care se combină cu orbitalele atomice ale metalului, fig. 6.7 reprezintă modul în care lobii pozitivi şi negativi ai acestor orbitale se acoperă cu lobii pozitivi şi negativi ai orbitalelor atomice ale metalului.

În combinarea de tipul A_{1g}, orbitalele p trebuie să apară cu coeficienţi de mărime absolut egală, astfel încît orbitala compusă a liganzilor, care se poate combina cu orbitala a_{1g} a ionului metalic, poate fi reprezentată ca:

$$\psi_{(T1g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$

La formarea orbitalelor moleculare ale liganzilor de simetrie T_{1u} participă numai cîte doi liganzi. Perechea respectivă de orbitale p, care se combină cu o orbitală p a ionului metalic trebuie să apară cu coeficienţi egali, dar de semn opus.

Orbitala compusă a liganzilor (T_{1u}), care se poate combina cu orbitala p_x a ionului metalic va fi de forma:

$$\psi_{(T_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_x - \sigma_{-x})$$

iar cele care se combină cu orbitalele p_y respectiv p_z de forma:

$$\psi_{(T_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_y - \sigma_{-y})$$

$$\psi_{(T_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_z - \sigma_{-z})$$

Orbitala compusă a liganzilor, care se poate combina cu orbitala $d_{x^2-y^2}$ a ionului metalic rezultă din combinarea orbitalelor atomice ale liganzilor situate în planul xy, de-a lungul axelor x respectiv y. Deoarece amplitudinea funcţiei $d_{x^2-y^2}$ are aceeaşi valoare în fiecare lob, cele patru orbitale p ale

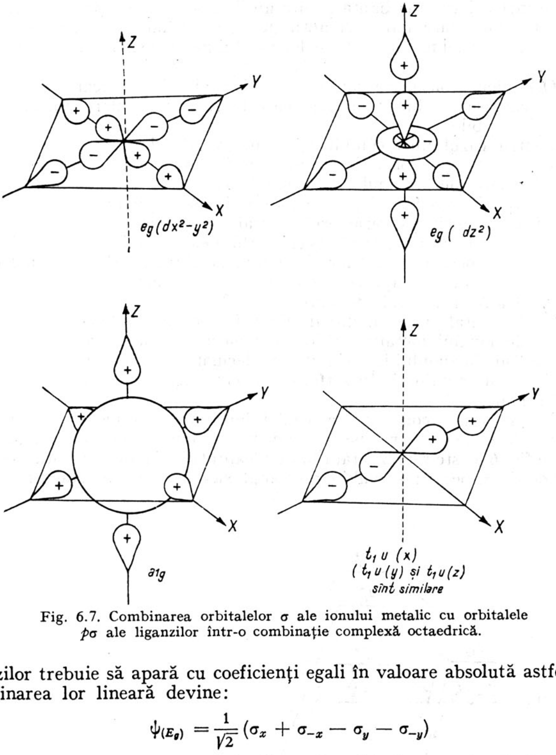


Fig. 6.7. Combinarea orbitalelor σ ale ionului metalic cu orbitalele $p\sigma$ ale liganzilor într-o combinaţie complexă octaedrică.

liganzilor trebuie să apară cu coeficienţi egali în valoare absolută astfel încît combinarea lor lineară devine:

$$\psi_{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

Datorită faptului că amplitudinea funcţiei d_{z^2} este de două ori mai mare în lobii orientaţi de-a lungul axei z, decît în inelul din planul xy, coeficienţii funcţiilor σ_z şi σ_{-z} vor fi de două ori mai mari în valoare absolută, decît aceia ai celorlalte funcţii. Cea de a doua combinare lineară de simetrie E_g devine astfel

$$\psi_{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

Fiecare orbitală atomică a ionului metalic se poate combina cu orbitala compusă corespunzătoare a sistemului de liganzi, conducînd la o pereche de

orbitale moleculare, una liantă şi alta antiliantă. Se presupune în general că orbitalele moleculare liante şi antiliante sînt situate simetric deasupra şi dedesubtul energiei medii a orbitalelor ionului metalic şi ale liganzilor din care au provenit.

Orbitalele moleculare liante sînt mai stabile decît oricare din orbitalele atomice care se combină; în timp ce orbitalele moleculare antiliante, sînt mai puţin stabile.

Pentru cazul unei combinaţii complexe de simetrie octaedrică, prin combinarea celor şase orbitale atomice ale ionului metalic cu cele şase orbitale moleculare ale sistemului de liganzi, rezultă 12 orbitale moleculare de simetrie A_{1g}, E_g resectiv T_{1u}, şase liante şi şase antiliante.

În ceea ce priveşte caracterul orbitalelor moleculare, se pot face următoarele aprecieri generale. Dacă energia orbitalelor atomice ale ionului metalic este egală cu energia orbitalelor sistemului de liganzi, orbitalele moleculare, liantă şi antiliantă, vor aparţine în egală măsură ionului metalic şi liganzilor. Este cazul legăturii covalente pure.

Dacă orbitalele sistemului de liganzi sînt mai stabile decît orbitalele atomice ale ionului metalic, orbitalele moleculare liante vor avea caracter de orbitale ale ligandului iar orbitalele moleculare antiliante vor avea caracter de orbitale ale metalului. În astfel de sisteme legătura va avea un oarecare caracter ionic.

Aceasta este o consecinţă a regulei după care, cea mai mare contribuţie la orbitalele moleculare revine componentei de energie mai apropiată.

În fig. 6.8 este reprezentată în mod calitativ, diagrama orbitalelor moleculare de tip σ, pentru o combinaţie complexă cu structură octaedrică. Deoa-

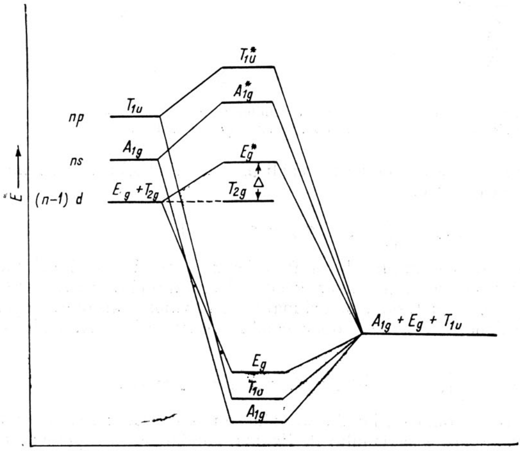


Fig. 6.8. Diagrama orbitalelor moleculare σ pentru o combinaţie complexă octaedrică.

rece orbitalele t_{2g}, nu participă la formarea orbitalelor moleculare σ rămînînd neliante, energia lor nu este modificată.

Pentru determinarea configurației electronice a unei combinații complexe date, pe baza diagramei orbitalelor moleculare se ține seama de faptul că cei 12 electroni provenind de la liganzi vor ocupa orbitalele moleculare liante A_{1g}, T_{1u} respectiv E_g, ceea ce corespunde la formarea a șase legături metal-ligand, iar pentru electronii d ai metalului rămîn orbitalele neliante t_{2g} și orbitalele antiliante. Deoarece numărul acestor electroni este de obicei mai mic decît zece, dintre orbitalele moleculare antiliante, prezintă importanță din acest punct de vedere, numai orbitalele E_g^* (orbitalele t_{2g} și E_g^* pot conține zece electroni).

Cu alte cuvinte teoria cîmpului liganzilor în aproximația *LCAO* conduce la aceeași imagine ca și teoria cîmpului cristalin, unde același număr de electroni trebuie repartizat între orbitalele t_{2g} și e_g. Deosebirea constă numai în faptul că în timp ce în *TCC* aceste nivele reprezintă orbitale atomice ale ionului metalic, în *TCL* acestea (E_g^*), reprezintă orbitale moleculare.

Separarea energetică între nivelul t_{2g} și nivelul imediat superior E_g^*, este reprezentată prin același parametru Δ întîlnit și în *TCC*. Cu toate acestea cauzele care determină energia de separare între orbitalele t_{2g} și e_g^*, pe de o parte, t_{2g} și e_g pe de altă parte, sînt foarte diferite. În limitele *TCC* scindarea apare ca o consecință a repulsiei electrostatice, exercitată de liganzi asupra electronilor d ai ionului metalic. Teoria orbitalelor moleculare atribuie această scindare într-o măsură considerabilă formării legăturii covalente. Cu cît este mai mare acoperirea orbitalelor atomice e_g cu orbitalele corespunzătoare ale liganzilor, cu atît orbitalele E_g^* vor fi mai înalte din punct de vedere energetic. Cu alte cuvinte în *TCL* stabilitatea mai redusă a orbitalelor E_g^* față de aceea a orbitalelor t_{2g} este atribuită caracterului antiliant al acestora, în timp ce în *TCC* instabilitatea acestor orbitale este atribuită unei interacții electrostatice cu liganzii, mai puțin favorabilă.

Diagrama orbitalelor moleculare reprezintă în fig. 6.8 este o schemă monoelectronică, obținută fără să se ia în considerare interacția dintre electroni. Repulsiile electrostatice operează în același mod asupra electronilor din orbitalele t_{2g} și E_g^* conducînd la termeni ca și în configurațiile de cîmp puternic $t_{2g}^m\ e_g^n$ în *TCC*.

Orbitalele moleculare π. Dacă într-o combinație complexă liganzii posedă orbitale π disponibile, de energie și simetrie convenabilă, în sistemul respectiv apare posibilitatea formării orbitalelor moleculare de tip π.

Orbitalele atomice ale ionului metalic care răspund condițiilor de simetrie impuse de formarea legăturilor π (lobi orbitali orientați de fiecare parte a liniei de legătură) sînt orbitalele t_{1u} și t_{2g}. Deoarece orbitalele de simetrie t_{1u} (np_x, np_y, np_z) sînt implicate în formarea orbitalelor moleculare, σ, pentru formarea orbitalelor moleculare π rămîn disponibile numai orbitalele t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Într-o combinație complexă cu structură octaedrică, în care liganzii au disponibile pentru interacția π numai orbitale p, există 12 astfel de orbitale $p\pi$, (cîte două de la fiecare ligand, a treia orbitală p, orientată de-a lungul liniei de legătură metal-ligand, fiind angajată în formarea orbi-

talelor moleculare σ). Aceste orbitale sînt reprezentate în fig. 6.9. săgețile indică direcția de la lobul negativ la lobul pozitiv al orbitalei $p\pi$, pe care o reprezintă.

Pe baza teoriei grupurilor se stabilește că prin combinarea celor 12 orbitale $p\pi$ ale liganzilor se pot obține patru grupe de orbitale moleculare, triplu degenerate, care aparțin următoarealor tipuri de simetrie: T_{1g}, T_{2g}, T_{1u} și T_{2u}.

Datorită faptului că ionul metalic nu posedă orbitale π de tipul t_{1g} și t_{2g}, orbitalele moleculare ale liganzilor de aceste simetrii vor rămîne neliante.

Orbitalele moleculare de tipul T_{1u} ale liganzilor ar putea interacționa cu orbitalele $t_{1u}(p)$ ale ionului metalic. Deoarece aceste ultime orbitale sînt angajate în formarea legăturilor σ, se admite că participarea lor la formarea legăturilor π este neglijabilă și în consecință orbitalele T_{1u} ale liganzilor pot fi considerate ca neliante.

Cu alte cuvinte numai orbitalele T_{2g} ale liganzilor pot participa la formarea *OM* de tip π, prin combinare cu orbitalele t_{2g} ale ionului metalic (fig. 6.10).

În urma acestei interacții fiecare din cele trei orbitale t_{2g} formează două orbitale moleculare, una liantă de energie mai scăzută și alta antiliantă de energie mai ridicată.

Scindarea orbitalelor t_{2g} în două grupe triplu degenerate afectează separarea energetică între orbitalele t_{2g} și E_g^* adică valoarea parametrului Δ. Din acest punct de vedere trebuie considerate două cazuri și anume:

a) *Dacă liganzii au orbitale vacante (acceptoare) de energie mai mare* decît orbitalele t_{2g} ale ionului metalic, interacția π, determină scindarea acestor orbitale după schema indicată în fig. 6.11 b. Electronii ionului metalic vor ocupa *OM* liantă de energie mai joasă.

În aceste condiții valoarea parametrului Δ crește la Δ', adică separarea t_{2g} (liant)-e_g (antiliant) este mai mare decît separarea t_{2g} (neliant)-e_g (antiliant).

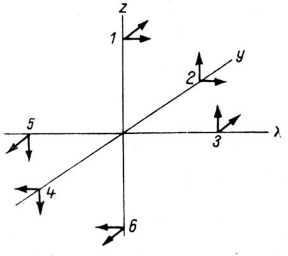


Fig. 6.9. Reprezentarea orbitalelor $p\pi$ ale liganzilor într-o combinație complexă octaedrică.

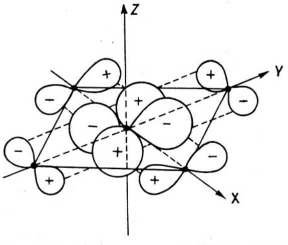


Fig. 6.10. Combinarea orbitalei d_{xy} a ionului metalic cu orbitalele $p\pi$ ale liganzilor (planul xy) într-o combinație complexă octaedrică.

Acest lucru este echivalent cu a spune că în urma formării legăturilor π, liganzii exercită un cîmp mai puternic.

b) *Dacă liganzii au orbitale ocupate (donoare) de energie mai scăzută* decît orbitalele t_{2g} ale ionului metalic, scindarea acestor orbitale are loc după schema indicată în fig. 6.11 *c*. În aceste condiţii electronii liganzilor vor ocupa orbitalele moleculare liante situate mai jos, astfel încît pentru electronii ionului metalic rămîn disponibile *OM* antiliante. Datorită acestui fapt valoarea parametrului Δ este dată de separarea energetică între orbitalele T_{2g}^* şi E_g^*. După cum indică şi diagrama din fig. 6.11 *c*, în urma unei astfel de interacţii, valoarea parametrului Δ scade la Δ', adică separarea t_{2g} (antiliant)-e_g (antiliant) este mai mică decît separarea t_{2g} (neliant)-e_g (antiliant). Acest lucru este echivalent cu a spune că în urma interacţiei π, liganţii exercită un cîmp mai slab.

Dintre liganzii π acceptori pot fi menţionate atît sisteme monoatomice ca halogenii (cu excepţia fluorului) care posedă orbitale atomice vacante cît şi liganzi poliatomici cum sînt *CO*, CN^-, fosfine etc., care posedă orbitale moleculare π^* uşor disponibile.

Pentru unii liganzi sînt caracteristice atît proprietăţi π-acceptoare cît şi π-donoare, adică posedă atît orbitale π-vacante cît şi ocupate. Dintre aceştia pot fi menţionaţi Cl^-, Br^-, I^-, CO, CN^-, *py* etc.

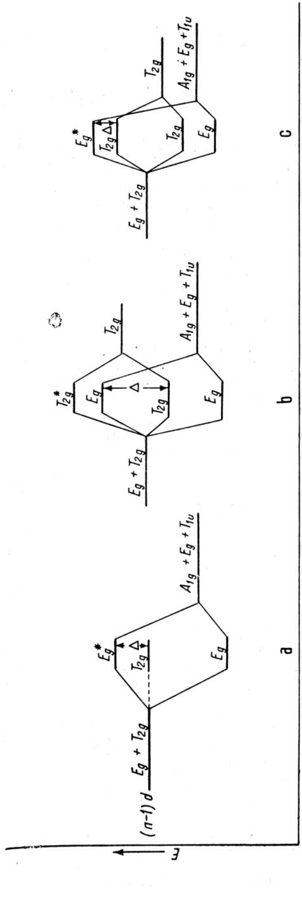


Fig. 6.11. Ordinea relativă a orbitalelor moleculare pentru cazul unei combinaţii complese octaedrice: *b* şi *c* cu formarea legăturilor π;

a — aceeaşi combinaţie în care interacţia π nu este importantă

6.2. PROPRIETĂŢILE COMBINAŢIILOR COMPLEXE

6.2.1. STEREOCHIMIA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

6.2.1.1. ASIMETRIA INTERNĂ (EFECTUL JAHN-TELLER)

Pentru a putea stabili stereochimia unei combinaţii complexe, nu este suficient să se cunoască configuraţia electronică a ionului metalic central, numărul lui de coordinaţie, natura cîmpului liganzilor — slab sau puternic — ci trebuie să se cunoască de asemenea posibilitatea devierii de la simetria prevăzută teoretic pentru combinaţia considerată ca şi consecinţele stereochimice ale acestei devieri.

În discuţiile de pînă acum s-a presupus că numărului de coordinaţie şase îi corespunde un aranjament octaedric regulat al liganzilor. Cu toate acestea, pentru anumite configuraţii d^n ale ionului metalic acest lucru nu mai este valabil.

Devieri de la simetria prevăzută pentru o combinaţie complexă de un anumit număr de coordinaţie pot să apară ca urmare a diversităţii liganzilor, datorită efectului vecinătăţii chimice asupra dispoziţiei liganzilor în cristal, sau datorită asimetriei ionului central.

Acest ultim fenomen cunoscut sub denumirea de *asimetrie internă* sau *efect Jahn-Teller* explică, după cum se va arăta în cele ce urmează, de ce unele combinaţii complexe nu prezintă simetria maximă posibilă, chiar dacă toţi liganzii sînt identici.

Fenomenul de asimetrie internă îşi găseşte o fundamentare în teorema propusă de *Jahn* şi *Teller* referitoare la molecule (nu în mod necesar compuşi de coordinare) ale căror stări fundamentale sînt degenerate orbital. Conform acestei teoreme un sistem poliatomic neliniar, într-o stare electronică degenerată orbital, este nestabil. Un astfel de sistem va suferi o distorsiune, care conduce la o configuraţie de simetrie mai scăzută şi de energie mai mică, cu alte cuvinte sistemul prezintă instabilitate configuraţională *Jahn-Teller*.

Această teoremă are o mare importanţă practică pentru înţelegerea structurii unor combinaţii complexe ale ionilor metalelor tranziţionale, efectul *Jahn-Teller* care rezultă din degenerarea orbitalelor e_g (mai puţin t_{2g}) reprezentînd în unele cazuri, un factor important în stereochimia combinaţiilor complexe.

Combinaţiile complexe cu structură octaedrică, în care ionul metalic central are una din configuraţiile d^0, d^5, d^{10}, adică nivelul d exterior jumătate sau complet ocupat, nu manifestă nici o tendinţă de distorsiune.

Aceasta se explică prin faptul că datorită simetriei sferice ale nivelelor electronice considerate, un ligand va suferi aceeaşi interacţie electrosatică independent de poziţia lui.

Spre deosebire de configuraţiile menţionate, ionii metalici cu nivelul d incomplet ocupat, care nu mai posedă simetrie sferică, pot conduce în unele cazuri la configuraţii distorsinoate.

Deoarece combinațiile complexe ale cuprului divalent sînt cele mai studiate, din acest punct de vedere, în cele ce urmează se va considera în primul rînd cazul configurației d^9.

După cum se știe, într-un cîmp de simetrie octaedrică, realizat de exemplu într-o combinație complexă de tipul $[CuA_6]^{2+}$, termenul fundamental ^2D al ionului Cu^{2+} se scindează în doi termeni și anume $^2T_{2g}$ și ^2E_g, fundamental fiind termenul ^2E_g.

Configurația $(t_{2g})^6$ $(e_g)^3$ a ionului Cu^{2+}, într-un astfel de cîmp corespunde unei stări fundamentale dublu degenerate. Această degenerare rezultă din faptul că sînt posibile două atribuiri ale electronilor e_g și anume: $(d_{z^2})^2$ $(d_{x^2-y^2})^1$ respectiv $(d_{z^2})^1$ $(d_{x^2-y^2})^2$.

În cazul în care golul în nivelul e_g se găsește în orbitala d_{z^2} cei doi liganzi situați de-a lungul axei z sînt mai puternic atrași de ionul metalic central, decît cei situați în planul xy. Consecința acestei atracții nesimetrice este o distanță internucleară de echilibru mai mică de-a lungul axei z, decît în planul xy, adică formarea a două legături mai scurte cu liganzii situați în direcția axei z și a patru legături mai lungi, cu liganzii din planul xy. Acest lucru este echivalent cu a spune că într-un astfel de sistem, sarcina nucleară a ionului metalic este mult mai bine protejată în direcția axelor x și y (adică în planul xy) decît de-a lungul axei z. Totul se întîmplă ca și cum de-a lungul axei z, ionul metalic manifestă o electronegativitate mai mare decît în planul xy, cu alte cuvinte că electronegativitatea ionului central prezintă o variație anizotropă.

Dacă golul se găsește în orbitala $d_{x^2-y^2}$ situația este inversă, adică se realizează un octaedru cu patru legături mai scurte (în planul xy) și două legături mai lungi de-a lungul axei z.

Din cele de mai sus rezultă că pentru combinațiile complexe hexacoordinate în care ionul metalic are configurația d^9, dispoziția octaedrică regulată a liganzilor nu mai corespunde energiei minime a sistemului. În ambele cazuri considerate, care reprezintă primul un octaedru turtit pe o diagonală, al doilea un octaedru alungit de-a lungul unei diagonale, se realizează o simetrie tetragonală.

Cele discutate mai sus pot fi reprezentate schematic folosind diagrama nivelelor de energie ale ionului central cu configurația d^9 într-un cîmp de simetrie octaedrică (fig. 6.12).

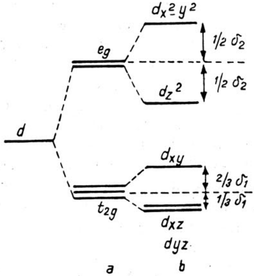


Fig. 6.12. Scindarea nivelelor d: *a* — într-un cîmp octaedric; *b* — efectul distorsiunii Iahn-Teller asupra orbitalelor d.

După cum se vede și din figură o configurație cu patru legături scurte în planul xy și două legături lungi de-a lungul axei z conduce la stabilizarea orbitalei d_{z^2} și la destabilizarea orbitalei $d_{x^2-y^2}$. Într-o primă aproximație stabilizarea unei orbitale este egală cu destabilizarea celeilalte. Pentru cazul considerat al unei combinații complexe

octaedrice, în care ionul metalic central are configuraţia d^9, se realizează prin distorsiune un cîştig de energie de 1/2 δ_2.

Pe baza aceileaşi diagrame a nivelelor de energie (fig. 6.12) se poate explica şi comportarea ionilor metalici centrali cu alte configuraţii d^n, într-un cîmp de simetrie, octaedrică.

Absenţa distorsiunii în sistemele în care nivelul d exterior este jumătate sau complet ocupat (configuraţiile d^5 şi d^{10}) menţionată mai sus, devine acum evidentă.

Distorsiuni asemănătoare celei observate pentru configuraţia d^9 se prevăd de asemenea pentru configuraţia d^4 spin maxim ca şi pentru configuraţia d^7 spin-minim adică pentru:

$d^4(t_{2g})^3\ (e_g)^1$ Cr^{2+}, Mn^{3+} *spin-maxim*

$d^7(t_{2g})^6\ (e_g)^1$ Co^{2+}, Ni^{3+} *spin-minim*

Distorsiuni de la configuraţia octaedrică regulată pot să apară şi datorită degenerării orbitalelor t_{2g}.

Ca şi în cazul discutat mai sus, configuraţiile în care nivelul t_{2g} este jumătate sau complet ocupat nu conduc la distorsiuni. Într-un ion central cu configuraţia d^3 sau d^6, spin-minim fiecare orbitală t_{2g} conţine unu, respectiv doi electroni. Într-o înconjurare octaedrică, fiecare din cei şase liganzi este situat aproape de două din aceste orbitale, astfel încît toţi vor suferi aceeaşi repulsie. Datorită acestui fapt, pentru astfel de sisteme nu se prevede şi practic nu se observă nici o distorsiune, de la structura octaedrică.

Configuraţiile pentru care se pot prevedea distorsiuni de la structura octaedrică regulată, sînt acelea care corespund unei ocupări incomplete a orbitalelor t_{2g}, şi anume:

Configuraţiile de tip spin-maxim d^1: $(t_{2g})^1$, d^2: $(t_{2g})^2$, d^6: $(t_{2g})^4\ (e_g)^2$, d^7: $(t_{2g})^5\ (e_g)^2$.

Configuraţiile de tip spin-minim: d^4: $(t_{2g})^4$ şi d^5: $(t_{2g})^5$.

Distorsiunile care pot să apară în astfel de sisteme, pot fi ilustrate, considerînd cazul cel mai simplu al unei combinaţii complexe hexacordinate, în care ionul metalic central are configuraţia d^1, de exemplu $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Dacă electronul este situat în orbitala d_{xy}, care este mai aproape de liganzii din planul xy, este de aşteptat ca aceşti liganzi să fie îndepărtaţi de ionul metalic. În acest caz se realizează o structură octaedrică deformată tetragonal, cu două legături metal-ligand mai scurte şi patru mai lungi. Acelaşi rezultat se obţine şi dacă electronul se găseşte în orbitala d_{xz} respectiv d_{yz}. Prin urmare spre deosebire de exemplul considerat mai sus al configuraţiei d^9, în acest caz, octaedrul distorsionat tetragonal poate fi numai turtit de-a lungul unei diagonale.

Pe baza diagramei nivelelor de energie acest lucru poate fi explicat în felul următor. Un aranjament cu patru legături scurte în planul xy şi două legături lungi de-a lungul axei z conduce la diagrama nivelelor de energie indicată în figura 6.12. Pentru configuraţiile d^1 şi d^4 stabilizarea generată

de această distorsiune este $1/3\ \delta_1$. Acesta reiese din faptul că în urma scindării nivelului t_{2g} energia totală a electronilor t_{2g} rămîne nealterată, în sensul că stabilizarea produsă de electronii din nivelul dublu degenerat este compensată de destabilizarea produsă de electronii din nivelul nedegenerat. Deoarece distorsiunea inversă conduce la o stabilizare de două ori mai mare $(2/3\delta_1)$ se poate prevedea că ionii metalici cu configurațiile $(t_{2g})^1$ și $(t_{g2})^4$ vor prefera configurația corespunzătoare unui octaedru cu două legături mai scurte și patru legături mai lungi. Pentru configurațiile $(t_{2g})^2$ sau $(t_{2g})^5$ structura preferată este cea indicată în fig. 6.12, deoarece aceasta conduce la o scădere a energiei orbitale cu $2/3\delta_1$, în timp ce distorsiunea inversă conduce la o scădere a acestei energii numai cu $1/3\delta_1$.

Distorsiunea generată de ocuparea nesimetrică a orbitalelor t_{2g}, este mult mai mică, decît aceea datorită degenerării orbitalelor e_g.

Singurul exemplu al unei distorsiuni apreciabile de la simetria octaedrică care poate fi interpretat ca o consecință a degenerării orbitalelor t_{2g} este acela observat pentru combinația FeF_2 care prezintă structura rutilului. În această combinație ionul Fe^{2+} este înconjurat de patru ioni F^- la o distanță de 2,12 Å și de doi la distanța de 1,99 Å, adică tocmai ceea ce ar fi de așteptat pe baza celor indicate mai sus, pentru configurația spin-maxim $d^6(t_{2g})^4\ (e_g)^2$ a ionului Fe^{2+}.

Exemplele considerate mai sus reprezintă cele mai simple cazuri de distorsiune de la simetria octaedrică regulată. Pe lîngă acestea sînt posibile de asemenea distorsiuni mult mai complicate, în care, de exemplu, electronul e_g impar să fie situat nu într-una din orbitalele $d_{x^2-y^2}$ sau d_{z^2} ci, într-o orbitală care reprezintă o combinare liniară a acestora.

Combinațiile complexe cu structură plan-pătrată, pot fi privite nu ca un tip special de coordinare, ci ca reprezentînd cazul limită al distorsiunii obișnuite de la simetria octaedrică, cînd cei doi liganzi situați la o distanță mai mare sînt complet îndepărtați.

Într-un cîmp de simetrie octaedrică, configurația electronică cea mai stabilă a unui ion d^8, $(t_{2g})^6\ (e_g)^2$, corespunde stării în care spinii celor doi electroni e_g sînt paraleli (stare triplet), adică $(t_{2g})^6\ (d_{z^2})^1\ (d_{x^2-y^2})^1$, pentru care după cum se știe distribuția octaedrică regulată a liganzilor reprezintă aranjarea stabilă. Pentru ionii cu configurația d^8 sînt posibile încă două stări, și anume acelea în care cei doi electroni e_g se găsesc într-o singură orbitală cu spinii antiparaleli. Configurațiile corespunzătoare acestor stări fiind $(t_{2g})^6\ (d_{z^2})^2$ și $(t_{2g})^6\ (d_{x^2-y^2})^2$. Din cauza repulsiei columbiene crescute între electroni și a unei energii de schimb mai puțin favorabilă, într-un cîmp octaedric regulat, starea singlet este mai puțin stabilă, decît starea triplet. Dacă configurația octaedrică regulată este însă distorsionată astfel încît să conducă la o structură cu patru legături scurte și două legături lungi, se poate arăta prin calcul că energiile stărilor singlet și triplet ale configurației $(t_{2g})^6\ (e_g)^2$ depind de gradul de distorsiune de la simetria octaedrică regulată. Astfel în timp ce, în prima aproximație, energia stării triplet rămîne neschimbată, starea singlet se scindează în două componente, una mai stabilă, cealaltă

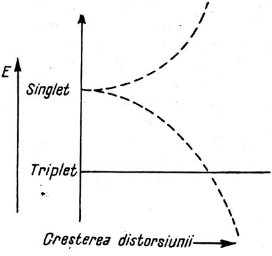


Fig. 6.13. Reprezentarea schematică a variaţiei energiei stărilor $t_{2g}^6e_g^2$ în funcţie de gradul de distorsiune.

mai puţin stabilă (fig. 6.13). Trecerea de la o configuraţie de tip spin-maxim la o configuraţie de tip spin-minim, poate avea loc numai atunci cînd cîştigul de energie reealizat prin distorsiune depăşeşte diferenţa în energia de schimb între starea cu spini paraleli şi starea singlet cea mai joasă. Aşa se explică formarea combinaţiilor complexe plan-pătrate, în care ionul metalic central are configuraţia d^8, combinaţii în mod invariabil diamagnetice.

Combinaţii complexe tetraedrice. Distorsiunile care apar în combinaţiile complexe cu structură tetraedrică sînt relativ neimportante în comparaţie cu cele discutate mai sus.

6.2.1.2. IZOMERIA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Combinaţiile complexe prezintă mai multe tipuri de izomerii, dintre care unele sînt proprii acestei clase de combinaţii.

Dintre acestea poate fi menţionată *izomeria de hidratare*, care apare ca o consecinţă a modului de legare a moleculelor de apă. Un exemplu clasic în acest sens este hexahidratul clorurii de crom (III), $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ care există în trei modificaţii anume:

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3,\ [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2H_2O \text{ şi } [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\ H_2O$$

Izomeria de ionizare este determinată de proprietatea unor combinaţii complexe cu aceeaşi compoziţie de a forma ioni diferiţi în soluţie. De exemplu combinaţiile $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ şi $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ se găsesc între ele într-un raport de izomerie de ionizare.

Izomeria de coordinare apare la combinaţiile în care atît anionul cît şi cationul sînt ioni complecşi şi este determinată de modul de repartizare al liganzilor în cele două sfere de coordinare. De exemplu combinaţiile $[Co(NH_3)_6]$ $[Cr(CN)_6]$ şi $[Cr(NH_3)_6]$ $[Co(CN)_6]$ sînt izomeri de coordinare.

Dintre tipurile de izomerie, pe care le prezintă combinaţiile complexe cele mai importante şi în acelaşi timp cele mai mult studiate sînt izomeria geometrică, optică şi de legătură.

Izomeria geometrică apare ca o consecinţă a distribuţiei spaţiale a liganzilor în sfera de coordinare a unei combinaţii complexe.

Această izomerie a fost pusă în evidenţă la combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie patru (structură plan pătrată) şi la combinaţii complexe cu număr de coordinaţie şase.

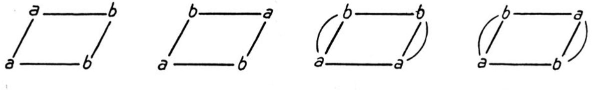
Cele mai simple combinaţii complexe cu configuraţie plan-pătrată care prezintă izomerie geometrică, corespund formelor generale: Ma_2b_2 şi $M(ab)_2$ unde a şi b reprezintă liganzi monodentaţi, molecule neutre sau

radicali acizi; iar *ab* reprezintă un ligand bidentat nesimetric, care se leagă la ionul metalic prin atomi donori diferiți.

Dintre acestea pot fi menționate:

$$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2],\ [Pt py_2(NH_3)_2]^{2+},\ [Pt py_2Cl_2],\ [Pt(OCOCH_2NH_2)_2]$$
$$[Pt(S_2O_3)_2]^{2-}.$$

Pentru fiecare din aceste tipuri de combinații complexe, modelul plan-pătrat prevede existența a două modificații izomere, reprezentate schematic în modul următor:



– cis – –trans– – cis – –trans–

(sînt indicați numai atomii donori)

Cu creșterea diversității liganzilor, numărul izomerilor geometrici crește. Astfel, de exemplu, pentru o combinație complexă de forma [*Mabcd*] în care toți liganzii sînt diferiți, modelul plan-pătrat prevede trei izomeri geometrici.

Folosind activitatea în trans a liganzilor, *Cerniaev* a reușit să obțină cele trei modificații izomere ale combinației $[Pt(NH_2OH)py(NH_3)NO_2]^+$.

În funcție de natura liganzilor, combinațiile complexe cu număr de coordinație șase, care prezintă izomerie geometrică pot fi grupate în două mari categorii: combinații complexe conținînd liganzi monodentați și combinații complexe conținînd liganzi polidentați (*bi_*, *tri_*, *tetra_*, *penta_* respectiv *hexadentați*).

Cele mai multe combinații complexe hexacoordinate care prezintă această izomerie conțin liganzi mono_ și bidentați și fac parte, din clasa tetraminelor, pentaminelor și hexaminelor.

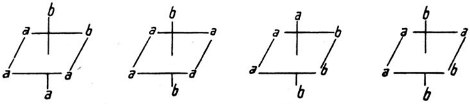
Combinațiile complexe hexacoordinate, conținînd liganzi monodentați, pot fi reprezentate prin următoarea formulă generală:

$$Ma_nb_{6-n} \qquad \text{unde } n = 2, 3, 4$$

Dintre acestea pot fi menționate:

$$[Co(NH_3)_4Cl_2]X,\ [Co(NH_3)_3(NO_2)_3],\ [Pt(NH_3)_2Cl_4] \text{ etc.}$$

Pentru fiecare din aceste combinații, modelul octaedric prevede existența a două modificații izomere, ale căror configurații pot fi reprezentate schematic:

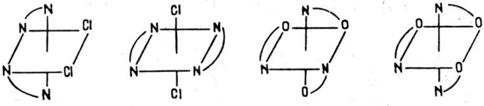


– cis – –trans– –facial– –meridial–

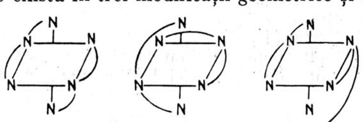
Dintre combinaţiile complexe conţinînd liganzi bidentaţi care prezintă izomerie geometrică pot fi menţionate:

$$[Coen_2Cl_2]X, \ [Coen_2(NH_3)_2]X_3, \ [CoGl_3] \ [Gl = CH_2(NH_2)COO^-]$$

Fiecare din aceste combinaţii poate exista sub forma a doi izomeri geometrici *cis* şi *trans*, după cum indică formulele de mai jos (sînt indicaţi numai atomii donori)

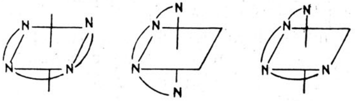


O combinaţie complexă octaedrică conţinînd cel mai simplu ligand tridentat, dietilentriamina $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ -*dien*-, de forma generală $[M(dien)_2]^{n+}$ poate exista în trei modificaţii geometrice şi anume:



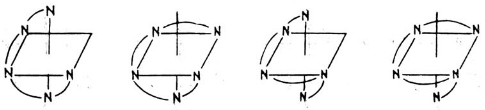
I -trans- (facial) II -trans- (meridial) III -cis-

Datorită flexibilităţii moleculei sale ligandul tetradentat trietilentetramina $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ se poate coordina la un ion metalic hexacoordinat fie într-un aranjament plan, fie într-unul neplan, conducînd la trei izomeri geometrici, reprezentaţi schematic în modul următor:



IV -trans- (simetric) V -cis- (optic activ) VI -cis- (optic inactiv)

Coordinarea unui ligand pentadentat liniar la un ion metalic octaedric conduce la următoarele structuri:



VII VIII IX X

Pentru ligandul pentadentat tetraetilenpentamina (tetren):

$$NH_2(CH_2)_2\,NH(CH_2)_2\,NH(CH_2)_2\,NH(CH_2)_2NH_2$$

care se poate coordina la un ion metalic într-o înconjurare octaedrică prin toți cei cinci atomi de azot, modelele moleculare arată că toate configurațiile pot fi realizate deși nu cu aceeași ușurință.

Pentru combinația [Co(tetren)Cl]$ZnCl_4$ care conține ligandul pentadentat tetraetilenpentamina, au fost obținute două modificații izomere cărora le-au fost atribuite structurile probabile VII și VIII.

Pentru atribuirea configurației izomerilor geometrici sînt folosite în momentul de față o varietate de metode, dintre care pot fi menționate în primul rînd spectrele de absorbție (electronice, de vibrație, de rezonanță magnetică, nucleară, spectre *Mössbauer*).

Atribuirea configurației izomerilor geometrici cu ajutorul acestor metode, se bazează pe diferențele care apar în spectrele izomerilor unei combinații complexe date (deplasări sau scindări de benzi).

De menționat faptul că nici una din acestea nu reprezintă o metodă generală de atribuire a configurației izomerilor geometrici, ci este valabilă pentru anumite categorii de combinații complexe.

Izomeria optică la combinații complexe apare ca o consecință a dispoziției spațiale a liganzilor în sfera de coordinare, care determină o asimetrie moleculară. Această asimetrie reprezintă sursa principală a activității optice la combinațiile complexe.

Pe lîngă aceasta, activitatea optică a unei combinații complexe poate fi atribuită și unui ligand optic activ sau unui ligand optic inactiv, în stare liberă, care devine însă optic activ prin coordinare.

Dintre combinațiile complexe cu structura octaedrică care prezintă activitate optică, cele mai numeroase sînt acelea conținînd liganzi bidentați de următoarele tipuri generale:

$$[M(AA)_3],\ [M(AA)_2a_2],\ [M(AA)_2ab],\ [M(AA)a_2b_2]$$

și în special primelor două (literele mari reprezintă atomii donori ai unui *ligand bidentat*, iar literele mici, *liganzi monodentați*).

Dintre acestea pot fi menționate combinațiile:

$$[M^{III}{}_{en_3}]X_3,\ M^I_3[M^{III}{}_{(C_2O_4)_3}],\ [M^{III}{}_{acac_3}],\ [M^{III}{}_{(DH)_3}]\ \text{etc.}$$

Combinația *cis*-[$Coen_2NH_3Cl$]X_2 reprezintă prima combinație complexă rezolvată de *Werner* în *antipozi optici*.

Datorită faptului că în reacțiile chimice cei doi enantiomeri se formează întotdeauna în cantități egale, separarea celor două forme și obținerea lor în stare pură necesită, dată fiind asemănarea foarte mare a enantiomerilor, o tehnică specială numită dedublarea sau rezolvarea racemicului.

Primele metode de dedublare în antipozi optici, aplicate la combinațiile complexe sînt metodele generale de dedublare indicate de *Pasteur* și anume:

- metoda dedublării spontane;
- metoda dedublării biochimice;
- metoda dedublării chimice.

Ulterior au fost dezvoltate şi aplicate o serie de alte metode. Dintre acestea cea mai importantă din punct de vedere practic şi cea mai larg întrebuinţată este metoda dedublării chimice, care constă în conversia modificaţiei racemice la diastereoizomeri prin tratatre cu o substanţă optic activă.

Diastereoizomerii astfel formaţi sînt apoi separaţi prin diverse metode, cum sînt cristalizarea sau precipitarea fracţionată, extracţia sau separarea cromatografică. Rezolvarea cationilor complecşi este realizată prin folosirea anionilor optic activi ca acid *d*-tartic şi a sărurilor lui ca şi derivaţi ai acizilor *d*-camfor-sulfonic şi *d*-bromocamforsulfonic, pe cînd pentru anionii complecşi se întrebuinţează baze optic active ca: stricnina, brucina, şi cinconina.

Pentru ca rezolvarea să fie completă este necesară îndepărtarea agentului de dedublare, operaţie prin care se realizează conversia diastereoizomer-enantiomer. Îndepărtarea agentului de dedublare se poate realiza în diferite moduri în funcţie de proprietăţile combinaţiei respective, ca şi de acelea ale agentului de dedublare. O metodă comodă este separarea prin precipitare, care poate fi realizată la temperaturi joase. Cînd acest lucru nu este posibil se poate deplasa agentul de dedublare cu ajutorul unei soluţii acide sau bazice.

Un aspect deosebit de important al stereochimiei combinaţiilor complexe optic active, neîntîlnit la alte combinaţii este acela referitor la configuraţiile lor relative şi absolute. Metodele cele mai frecvent folosite în atribuirea configuraţiei combinaţiilor complexe optic active se bazează pe studiul unor fenomene ca dispersie rotatorie şi dicroism circular.

Folosirea curbelor de dispersie rotatorie, la atribuirea configuraţiei relative a combinaţiilor complexe se bazează pe faptul că pentru enantiomerii acestor combinaţii, curbele de dispersie rotatorie se găsesc între ele în acelaşi raport ca şi enantiomerii înşişi, adică una reprezintă imaginea în oglindă a celeilalte.

Determinarea configuraţiei absolute a izomerilor geometrici ai combinaţiilor complexe este o problemă extrem de dificilă, chiar pentru cel mai simplu enantiomer.

Prefixele *dextro* şi *levo*, folosite pentru caracterizarea acestor combinaţii, indică numai semnul rotaţiei, fără să spună nimic despre configuraţia lor absolută.

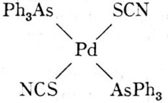
Metoda care a permis determinarea configuraţiei absolute a antipozilor optici ai combinaţiilor complexe este difracţia anormală a razelor X. Pe baza configuraţiei absolute determinată pe această cale pentru un ion complex dat şi al unor studii de dispersie rotatorie se poate atribui configuraţia şi altor combinaţii complexe optic active.

Izomeria de legătură apare la combinaţii complexe care conţin în sfera de coordinare liganzi monodentaţi bifuncţionali ca NO_2^-, SCN^-, $SeCN^-$ etc., care se pot lega la ionul metalic fie printr-un atom donor fie printr-altul. Astfel, ionul NO_2^- se poate coordina atît prin azot cît şi prin oxigen, SCN^- prin sulf sau prin azot, $SeCN^-$ prin selen sau prin azot.

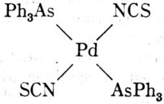
Primul ligand la care s-a pus în evidenţă posibilitatea de a genera acest tip de izomerie în combinaţiile complexe a fost ionul NO_2^-, iar primii izomeri de legătură au fost semnalaţi în 1893 de Jörgensen care a reuşit să izoleze nitro⁻ şi nitrito-pentamina de cobalt $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$, respectiv $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$.

Cercetările efectuate în ultima perioadă în acest domeniu au condus la caracterizarea altor izomeri de legătură nitro-nitrito.

Primii izomeri de legătură, datorită modului de coordinare a ionului SCN^-, sînt aceia ai combinațiilor $[Pd(AsPh_3)_2(CNS)_2]$ și $[Pd\ dpy(CNS)_2]$ care pot fi formulați ca:



și



[Simbolurile SCN^- și NCS^- indică coordinarea acestui ion prin sulf respectiv prin azot; CNS^- indică fie faptul că nu e cunoscut atomul donor, fie că sînt prezenți ambii izomeri].

Ulterior au fost obținute și alte perechi de combinații complexe izomeri de legătură. De semnalat faptul că pe lîngă exemplele de izomerie tiocianato (*M*:SCN)-izotiocianato (*M*-NCS), de tipul celor indicate mai sus, literatura de specialitate semnalează de asemenea combinații în care în aceeași moleculă se stabilește atît o legătură *M*-SCN cît și *M*-NCS.

Un exemplu în acest sens este combinația [*Pd L* (NCS) (SCN)] în care *L* este un ligand bidentat ca $(C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2N(CH_3)_2$, care conține atît legături Pd-SCN cît și Pd-NCS.

Numărul izomerilor de legătură generați de modul de coordinare al ionului $SeCN^-$ este foarte mic comparativ cu acela al izomerilor tiocianato-izotiocianato. Literatura de specialitate semnalează numai două perechi de izomeri de legătură generați de modul de coordinare al ionului $SeCN^-$ și anume:

$[Pd\ (Et_4\ dien)X]B(C_6H_5)_4$ (unde *X* este SeCN, respectiv NCSe) și

$C_5H_5Fe\ (C)PPh_3)SeCN$ respectiv $C_5H_5Fe(CO)(PPh_3)NCSe$.

Pentru stabilirea modului de coordinare a liganzilor ambidentați se folosesc în general spectrele de vibrație, spectrele electronice și spectrele rmn.

Folosirea spectrelor de vibrație în acest scop se bazează pe faptul că procesul de coordinare afectează în mod diferit modurile de vibrație ale ligandului în cele două modificații izomere. Spectrele electronice pot fi de asemenea folosite la atribuirea modului de coordinare a liganzilor ambidentați datorită faptului că liganzii NO_2^- respectiv ONO^-, SCN^- respectiv NCS^- și $SeCN^-$ respectiv $NCSe^-$ ocupă poziții diferite în serie spectrochimică, adică creează cîmpuri de tării diferite, ceea ce diferențiază cei doi izomeri.

Studiile efectuate în acest domeniu în ultima perioadă au fost orientate de asemenea în sensul elucidării factorilor care influențează modul de legare al liganzilor ambidentați într-o combinație complexă dată.

6.2.2. UNELE PARTICULARITĂŢI ALE SPECTRELOR DE ABSORBŢIE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Culoarea caracteristică, proprietate comună multor combinaţii complexe, a atras de mult atenţia cercetătorilor. Au existat încercări de a stabili o legătură între culoarea unei combinaţii complexe şi compoziţia ei sau modul de aranjare al liganzilor în sfera de coordinare, ca şi preocupări în scopul interpretării spectrelor de absorbţie.

Cu toate acestea, originea absorbţiei în domeniul vizibil şi ultraviolet apropiat a rămas multă vreme neclară cu atît mai mult cu cît în marea majoritate a cazurilor componenţii unei combinaţii complexe-ionul metalic şi liganzii-nu absorb în această regiune.

O interpretare riguroasă a spectrelor electronice a acestor combinaţii ar trebui să explice în primul rînd originea absorbţiei în acest domeniu şi în al doilea rînd forma benzilor şi intensitatea lor.

Teoriile pe baza cărora a fost posibilă o astfel de interpretare sînt teoria cîmpului cristalin şi teoria cîmpului liganzilor.

În cele ce urmează vor fi prezentate unele particularităţi ale spectrelor de absorbţie ale combinaţiilor complexe în domeniul vizibil şi ultraviolet în funcţie de originea absorbţiei şi anume:

— benzi atribuite cîmpului liganzilor (vizibil şi ultraviolet apropiat);
— benzi atribuite proceselor de oxido-reducere-benzi cu transfer de sarcină (ultraviolet);
— benzi proprii liganzilor.

Benzi atribuite cîmpului liganzilor. Originea absorbţiei în domeniul lungimilor de undă mari a putut fi explicată numai în momentul în care s-a stabilit efectul cîmpului creat de liganzi asupra stărilor ionului metalic. Acest lucru este echivalent cu a spune că absorbţia în acest domeniu spectral îşi are originea în cîmpul cristalin. Datorită acestui fapt, examinarea diagramelor nivelelor de energie ale unui sistem dat, permite aprecierea numărului benzilor de absorbţie în domeniul lungimilor de undă mari.

Astfel de exemplu, pentru o combinaţie complexă în care ionul metalic are configuraţia d^1, cum este $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se prevede, pe baza *diagramei Orgel* (fig. 6.4) [care indică efectul cîmpului cristalin asupra energiei termenilor [care rezultă din configuraţia d^1] o singură tranziţie în domeniul vizibil şi anume:

$$^2E_g \longleftarrow {}^2T_{2g}$$

care corespunde promovării singurului electron din nivelul t_{2g} în nivelul e_g (în mod convenţional se indică întîi starea superioară implicată în tranziţie).

În spectrele de absorbţie înregistrate pentru soluţiile apoase ale sărurilor de titan trivalent, se constată prezenţa unei singure benzi largi şi de intensitate redusă, atribuită tranziţiei indicate.

Tranziţii de tipul celor menţionate pentru ionul Ti^{3+} într-o înconjurare octaedrică, care au loc între termeni provenind din stările atomice d ale ionului metalic, se numesc tranziţii d-d.

O comportare spectrală analogă se constată şi la combinaţiile complexe cu structură octaedrică, în care ionul metalic are o configuraţie d^9. Astfel de exemplu combinaţiile complexe ale cuprului divalent hexacoordinat, prezintă în această regiune o singură bandă de absorbţie slabă şi neobişnuit de largă atribuită tranziţiei

$$^2T_{2g} \longleftarrow {}^2E_g$$

Spre deosebire de benzile de absorbţie extrem de intense care apar în domeniul lungimilor de undă mici, benzile care apar în domeniul lungimilor de undă mari se caracterizează printr-o intensitate slabă (coeficient de extincţie mai mic de 50).

Aceasta conduce la concluzia că tranziţiile care determină absorbţia în această regiune spectrală au caracter interzis.

Regulile care guvernează tranziţiile electronice între diverse nivele energetice ale unei combinaţii complexe pot fi formulate în felul următor:

— traziţiile în care de la starea fundamentală la starea excitată se modifică numărul de electronilor impari sînt interzise de spin sau multiplicitate;

— pentru combinaţiile complexe care posedă centru de simetrie sînt permise numai tranziţii între termeni de paritate diferită ($g \longleftrightarrow u$) (regula *Laporte*). Conţinutul primei, reguli este evident. Traziţii de tipul *singlet-triplet, cvartet-dublet* etc. sînt interzise de spin în timp ce toate traziţiile de tipul *singlet-singlet, dublet-dublet, triplet-triplet* etc., sînt permise de spin.

Într-o combinaţie complexă de simetrie octaedrică, toate traziţiile care în realitate reprezintă tranziţii *d-d*, sînt interzise de simetrie.

Caracterul interzis pentru aceste tranziţii rezultă din faptul că într-o combinaţie complexă, care posedă centru de simetrie, cum este o combinaţie cu structură octaedrică, toate stările care rezultă dintr-o configuraţie d^n, au caracter g. Pentru astfel de sisteme sînt permise numai tranziţii între termeni de paritate diferită, adică numai tranziţiile de tipul $g \longleftrightarrow u$, în timp ce tranziţiile între stări de aceeaşi paritate $g \longleftarrow g$ respectiv $u \longleftarrow u$ sînt interzise.

Dacă cele două reguli de selecţie ar fi riguros valabile, intensitatea benzilor de absorbţie, atribuite tranziţiilor *d-d*, într-o combinaţie complexă cu structură octaedrică, ar trebui să fie zero.

În realitate însă, nici una din aceste reguli nu este strict valabilă, deoarece există posibilitatea ridicării într-o oarecare măsură a restricţiilor impuse de aceste reguli.

Datorită acestui fapt tranziţiile au loc, dar benzile respective sînt caracterizate printr-o intensitate slabă.

Mecanismul care determină într-o oarecare măsură ridicarea restricţiilor impuse de regula de spin, este cuplarea spin-orbită.

Restricţiile impuse de *regula de selecţie Laporte*, pot fi ridicate prin orice mecanism care înlătură în mod permanent sau temporar centrul de simetrie al sistemului, cel mai important fiind aşa numita *cuplare vibronică*.

(Termenul vibronic, indică combinarea funcţiilor de undă electronică şi vibraţională).

Acest mecanism presupune că tranziţia electronică poate avea loc cu excitarea simultană a unuia sau a mai multor moduri de vibraţie.

În mod calitativ acest proces poate fi interpretat astfel: în cursul vibraţiilor normale, unele molecule pot suferi o distorsiune uşoară de la configuraţia octaedrică regulată ceea ce suprimă centrul de simetrie. În aceste condiţii stările care rezultă din configuraţia d^n, nu-şi mai păstrează în mod riguros caracterul lor *g*; orbitalele *d* şi *p* sînt amestecate şi tranziţia apare între nivele *d* cu cantităţi diferite de caracter *p*, devenind astfel uşor permisă.

Intensitatea acestor tranziţii este în mod grosier proporţională cu gradul de amestecare.

Pe baza mecanismului de cuplare vibronică, care poate fi tratat cantitativ folosind metodele teoriei grupurilor, se poate arăta că toate tranziţiile între termenii diferitelor configuraţii $(t_{2g})^m$ $(e_g)^n$ sînt permise vibronic.

Dintre acestea unele fiind interzise de spin şi în consecinţă benzile corespunzătoare foarte slabe, altele permise de spin, şi prin urmare benzile respective, comparativ, puternice.

După cum s-a menţionat deja, pentru multe combinaţii complexe, benzile de absorbţie care apar în domeniul lungimilor de undă mari se caracterizează prin forma lor largă.

Printre factorii care pot contribui la lărgirea benzilor de absorbţie din această regiune spectrală trebuie menţionate, diferite fenomene vibraţionale, distorsiuni de la simetria regulată, *efectul Jahn-Teller* şi cuplarea spin-orbită, adică factori care în general determină scindări suplimentare ale nivelelor energetice. În anumite cazuri aceşti factori pot opera împreună.

Astfel de exemplu, lărgirea unei benzi poate să apară ca o consecinţă a faptului că o tranziţie electronică poate determina excitarea simultană a uneia sau mai multor moduri de vibraţie. Dacă energiile tranziiţiilor vibraţionale sînt suficient de apropiate una de alta, se obţine o bandă de absorbţie largă.

Lărgirea unei benzi poate să apară, de asemenea, ca o consecinţă a devierii sistemului respectiv de la simetria perfect cubică (efect *Jahn-Teller*). Combinaţiile complexe ale cuprului bivalent (configuraţia d^9) de forma generală $[CuA_6]^{2+}$ reprezintă un exemplu din acest punct de vedere.

Un alt mecanism prin care se poate produce o lărgire a benzilor de absorbţie în domeniul vizibil este cuplarea spin-orbită, care determină după cum se ştie o scindare suplimentară a nivelelor de energie. Deoarece această scindare este relativ mică, separările între termenii astfel rezultaţi sînt de asemenea mici, tranziţiile respective se suprapun conducînd la o bandă largă.

După cum s-a menţionat deja tăria cîmpului creat de liganzi apreciată prin valoarea parametrului Δ are o contribuţie considerabilă asupra energiilor relative ale componentelor scindării.

La rîndul ei tăria cîmpului cristalin depinde de mai mulţi factori şi anume natura şi particularităţile electronice ale ionului metalic şi ale liganzilor.

Pentru un ion metalic dat, valoarea parametrului de scindare Δ crește în funcție de natura ligandului în următoarea ordine:

$J^- < Br^- < CrO_4^{2-} \sim Cl^- \sim S^{2-} < N_3^- < F <$ uree $\sim OH^- \sim$

$JO_3^- <$ oxalat$^{2-} <$ malonat$^{2-} \sim O_2^- < H_2O < SCN^- <$ py

$\sim NH_3 <$ en $\sim SO_3^{2-} < NO_2^- \sim$ dpy $\sim$ phen $< CH_3 \sim C_6H_5 - < CN^-$

care reprezintă seria spectrochimică a liganzilor, adică ordinea în care liganzii determină absorbții la lungimi de undă din ce în ce mai mici. Seria spectrochimică nu este independentă de natura ionului metalic central, ci există șiruri spectrochimice diferite pentru diferiți ioni metalici.

Această serie a fost stabilită experiemntal de Tsuchida.

Pentru un ligand dat, parametru de scindare Δ, variază în funcție de natura ionului metalic, ceea ce permite să se definească următoarea serie spectrochimică a ionilor metalici:

Mn(II) < Co(II) ~ Ni(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) ~ V(III)

< Co(III) < Mn(IV) < Mo(III) < Rh(III) < Ir(III) < Pt(IV).

Din seria indicată se observă o creștere a lui Δ cu creșterea stării de oxidare a ionului metalic II < III < IV și cu trecerea de la o serie tranzițională la alta $3d^n < 4d^n < 5d^n$,

Spectrele de absorbție ale combințiilor complexe în domeniul lungimilor de undă mari pot fi afectate de asemenea de energia repulsiei interelectronice. Acest lucru reiese din faptul că frecvența tranzițiilor electronice, calculată din diferența de energie a nivelelor între care accestea au loc, este aproape întotdeauna mai mare decît valoarea experimentală obținută din spectrele de absorbție. Deviația observată poate fi atribuită caracterului covalent al legăturii metal-ligand. Participarea orbitalelor e_g și t_{2g} la formarea orbitalelor moleculare, reduce repulsia între electronii *d* în combinația complexă, față de repulsia în ionul liber. Datorită acestui fapt pe lîngă tăria cîmpului creat de liganzi, integralele de repulsie interelectronică reprezintă parametrii importanți pentru o combinație complexă.

Efectul repulsiei interelectronice este apreciat prin parametrul β, cunoscut sub denumirea de factor nefelauxetic, care reprezintă raportul între valoarea unui parametru reprezentativ al repulsiei interelectronice *B* în combinația complexă și în ionul liber corespunzător, anume:

$$\beta = \frac{B\ complex}{B\ ion\ liber}$$

Valoarea mai mică a parametrului *B* în combinația complexă față de ionul metalic liber corespunzător, explică deplasarea spre roșu a benzilor, observată în general, în speciile coordinate.

Dacă parametrul Δ determină clasificarea liganzilor și ionilor metalici în serii spectrochimice, parametrul β determină aranjarea acestora în serii nefelauxetice.

Shäffer și Jörgensen definesc următoarea serie nefelauxetică a liganzilor $F^- > H_2O >$ uree $> NH_2 >$ etilendiamină $> ox^{2-} > NCS^- > Cl^- \sim CN^- > Br^- > S^{2-} \sim I^-$ care, după cum se poate ușor observa, este diferită de seria spectrochimică.

Această serie reflectă tendinţa linganzilor de a forma legături covalente în combinaţiile complexe. Astfel apa și ionul fluor, liganzi cunoscuţi ca formînd cu un ion metalic dat, combinaţiile cu cel mai redus caracter covalent, au pentru parametrul β valori apropiate de unitate, în timp ce liganzii care formează legături cu caracter predominant covalent au pentru acest parametru valori mici.

Pentru un ligand dat, parametrul de repulsie interelectronică variază cu natura ionului metalic. Astfel s-a constat că valoarea parametrului β este cu atît mai mică cu cît acţiunea polarizantă a ionului metalic este mai mare și în consecinţă legătura metal-ligand mai covalentă.

Cu alte cuvinte parametrul β poate servi ca măsură a caracterului covalent al legăturii metal-ligand.

Benzi cu transfer de sarcină. Pe lîngă benzile atribuite tranziţiilor *d-d*, care apar la energii comparabile cu diferenţele de energie între nivelele t_{2g} și e_g, în spectrul de absorbţie al unor combinaţii complexe apar o serie de benzi de energie mai mare, atribuite așa-numitelor tranziţii cu transfer de sarcină intermoleculare, determinate de tranziţia unui electron de la o parte definită a sistemului — metal sau ligand — la alta.

În combinaţiile în care ionul metalic are caracter oxidant, iar liganzii sînt ușor oxidabili, benzile cu transfer de sarcină corespund la tranziţii de tipul $M \longleftarrow L$, metalul fiind redus. În combinaţiile în care un ion metalic în stare de oxidare joasă coordinează liganzi cu afinitate mare pentru electroni, poate fi observat procesul invers, adică transfer de sarcină în sensul $L \longleftarrow M$.

Tranziţiile cu transfer de sarcină au de obicei o energie mai mare decît acelea de cîmp cristalin și din această cauză benzile respective apar în general în regiunea ultraviolet sau ultraviolet îndepărtat. Cu toate acestea pentru sistemele în care metalul se oxidează ușor și ligandul se reduce ușor sau invers, benzi cu transfer de sarcină pot să apară chiar în domeniul vizibil.

Benzile cu transfer de sarcină sînt în general foarte intense, ceea ce trebuie interpretat în sensul că provin din tranziţii *Laporte* permise. Un număr foarte mare de combinaţii complexe prezintă benzi cu transfer de sarcină.

Benzi de absorbţie proprii liganzilor. Pe lîngă benzile de absorbţie de tipurile indicate mai sus, în spectrul unei combinaţiii complexe mai apar și benzi atribuite tranziţiilor electronice din interiorul liganzilor, adică benzi proprii liganzilor.

În general, coordinarea afectează într-o măsură mai mare sau mai mică poziţia benzilor de absorbţie ale ligandului liber, determinînd deplasări, în general mici ale acestora, deplasări care în același timp reflectă măsura în care procesul de coordinare modifică structura electronică a ligandului liber.

6.2.3. STABILITATEA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Problema stabilităţii combinaţiilor complexe, una dintre cele mai importante proprietăţi ale acestora, poate fi discutată sub două aspecte şi anume acela al stabilităţii cinetice şi al stabilităţii termodinamice. Stabilitatea sau labilitatea cinetică a unei combinaţii complexe se referă la viteza şi mecanismul unei anumite reacţii (de substituţie, de izomerizare sau racemizare) la care participă combinaţia respectivă. Stabilitatea termodinamică, pe de altă parte reprezintă o măsură directă a energiei de legătură metal-ligand.

Pentru o combinaţie complexă dată, stabilitatea cinetică şi cea termodinamică nu sînt în mod necesar corelate. Acest lucru trebuie înţeles în sensul că unei stabilităţi termodinamice pronunţate îi poate corespunde o labilitate cinetică mare şi invers. Astfel deşi ionul complex $[AuCl_4]^-$ se caracterizează printr-o stabilitate mai mare ($K_1 = 10^{22}$) decît ionul $[PtCl_4]^{2-}$ ($K_2 = 10^{16}$), substituţia ligandului clor cu ioni de clor marcat are loc de aproximativ 10 000 ori mai repede pentru primul ion, ceeace reflectă o labilitate cinetică mai mare a acestuia comparativ cu cel de al doilea ion.

Pe de altă parte stabilitatea unor ioni complecşi poate fi atribuită unui efect cinetic. Astfel de exemplu ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este nestabil din punct de vedere termodinamic faţă de ionul $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$. Cu toate acestea, datorită faptului că reacţia

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + NH_3$$

este extrem de înceată adică, procesul respectiv este caraterizat printr-o barieră cinetică înaltă, ionul $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se poate menţine în soluţie apoasă o perioadă îndelungată de timp.

Stabilitatea cinetică a combinaţiilor complexe are un rol hotărîtor în reacţiile de substituţie ale liganzilor.

În cele ce urmează termenul „stabilitate" se va referi numai la aspectul termodinamic al stabilităţii combinaţiilor complexe.

Reprezentînd formarea unei combinaţii complexe printr-un echilibru de forma:

$$M_{(g)} + nL_{(g)} \rightleftharpoons ML_{n(g)} \quad \Delta H$$

variaţia entalpiei sistemului considerat, ΔH, reprezintă în mod ideal o măsură a energiei de legătură metal-ligand.

Deoarece reacţiile de formare ale combinaţiilor complexe sînt în general reacţii în trepte, fiecare treaptă poate fi reprezentată printr-un astfel de echilibru.

$$M_{(g)} + L_{(g)} \rightleftharpoons ML_{(g)} \quad \Delta H_1$$

$$ML_{(g)} + L_{(g)} \rightleftharpoons ML_{2(g)} \quad \Delta H_2$$

$$\vdots$$

$$ML_{(n-1)\,(g)} + L_{(g)} \rightleftharpoons ML_{n(g)} \quad \Delta H_n$$

Deoarece astfel de date nu sînt în general disponibile, entalpiile reacţiilor de formare ale combinaţiilor complexe sînt determinate în soluţie, în mod frecvent în soluţie apoasă, condiţii în care aceste reacţii devin:

$$[M(H_2O)_n]_{aq} + L_{aq} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{(n-1)}L]_{aq} + H_2O \quad \Delta H_1$$
$$[M(H_2O)_{(n-1)}L]_{aq} + L_{aq} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{(n-2)}L_2]_{aq} + H_2O \quad \Delta H_2$$
$$[M(H_2O)L_{(n-2)2}]_{aq} + L_{aq} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{(n-3)}L_3]_{aq} + H_2O \quad \Delta H_3$$
$$\vdots$$
$$[M(H_2O)_{(n-1)}L]_{aq} + L_{aq} \rightleftharpoons [ML_n]_{aq} + H_2O \quad \Delta H_n$$

Entalpiile reacţiilor menţionate reprezintă de fapt diferenţa dintre energiile de legătură M—OH_2 şi M—L şi includ în acelaşi timp entalpiile de solvatare ale speciilor complexe şi ale liganzilor care în unele cazuri pot fi apreciate.

Practic, entalpiile reacţiilor de formare în trepte a unei combinaţii complexe în soluţie, sînt obţinute din constantele de echilibru determinate pentru procesele respective, care pot fi reprezentate:

$$K_1 = \frac{[M(H_2O)_{(n-1)}L]}{[M(H_2O)_n][L]}$$

$$K_2 = \frac{[M(H_2O)_{(n-2)}L_2]}{[M(H_2O_{(n-1)}L][L]}$$

$$K_3 = \frac{[M(H_2O)_{(n-3)}L_3]}{[M(H_2O)_{(n-2)}L_2][L]}$$

$$\vdots$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M(H_2O)L_{(n-1)}][L]}$$

Constantele K_1, K_2, K_3 ... K_n, reprezintă constantele de formare în trepte, iar produsul acestora reprezintă constanta de formare totală K_t, adică:

$$K_t = K_1, K_2, K_3 \ldots K_n$$

care corespunde procesului:

$$M(H_2O)_n + nL \rightleftharpoons MLn + nH_2O$$

Constanta de stabilitate a unei combinaţii complexe este legată de alte mărimi termodinamice ale sistemului respectiv prin relaţia

$$-RT\ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Cu alte cuvinte, constanta de stabilitate a unei combinaţii complexe este o măsură a variaţiei entalpiei şi entropiei sistemului respectiv.

Uneori în aprecierea stabilităţii combinaţiilor complexe se foloseşte reciproca lui K_t, cunoscută sub denumirea de *constanta de instabilitate*.

Cunoaşterea constantelor de stabilitate ale combinaţiilor complexe prezintă o deosebită importanţă. Pe baza acestor constante pot fi prevăzute condiţiile optime pentru formarea maximă sau completă a unei combinaţii,

pot fi obţinute informaţii asupra concentraţiei diferitelor specii ale unei combinaţii complexe în amestecuri de echilibru, probleme foarte importante în studiul proceselor de separare (extracţie cu solvenţi, schimbători de ioni etc.).

Interpretarea datelor referitoare la stabilitatea combinaţiilor complexe s-a făcut în general, prin corelarea lor cu o serie de caracteristici ale ionului metalic central, sarcină, rază, potenţial de ionizare, electronegativitate, pe de o parte şi ale liganzilor, sarcină, moment electric, bazicitate, proprietate de a forma chelaţi etc., pe de altă parte.

În funcţie de mecanismul pe baza căruia poate fi interpretată formarea combinaţiei complexe, interacţiuni electrostatice şi de polarizare sau interacţiuni de tip donor-acceptor, stabilitatea acesteia va fi determinată cu o importanţă relativă diferită de unii sau alţii din factorii indicaţi mai sus.

În ipoteza unei interacţii pur electrostatice între ionul metalic şi liganzi, corelaţia între stabilitatea combinaţiilor complexe şi caracteristicile celor doi componenţi este evidentă, stabilitatea creşte în general cu sarcina şi scade cu raza componenţilor combinaţiei considerate. Astfel de exemplu constantele de stabilitate disponibile pentru combinaţii complexe formate de ionii divalenţi ai metalelor tranziţionale din prima serie cu liganzi conţinînd oxigen sau azot ca atomi donori descresc în ordinea:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

$$r_{M^{2,+}} (\text{Å}) \quad 0{,}91 \quad 0{,}83 \quad 0{,}82 \quad 0{,}78 \quad 0{,}69 \quad 0{,}74$$

care este în acelaşi timp, după cum arată datele indicate, ordinea în care variază razele lor ionice.

Efectul stării de oxidare a ionului metalic asupra stabilităţii combinaţiilor complexe este ilustrat de datele cuprinse în tabelul 6.3 care indică constantele de stabilitate pentru unele combinaţii complexe ale cobaltului di- şi trivalent cu acelaşi ligand.

Unele abateri de la prevederile modelului simplu electrostatic au fost interpretate pe baza interacţiilor de polarizare metal-ligand.

O contribuţie importantă la stabilitatea unei combinaţii complexe revine energiei de stabilizare în cîmp cristalin, pe baza căreia se poate explica variaţia observată în stabilitatea unor combinaţii complexe.

O dovadă experimentală în acest sens poate fi obţinută din considerarea combinaţiilor complexe cu structură octaedrică de tip spin-maxim, pe care le formează metalele tranziţionale *bi*-, respectiv *tri*valente din prima serie, cu apa ca ligand.

Rezultatele obţinute pentru căldurile de hidratare ale ionilor acestor elemente în funcţie de numărul lor atomic sînt reprezentate în fig. 6.14.

Curba după care variază stabilitatea acestor combinaţii, reprezintă în acelaşi timp curba variaţiei energiei de stabilizare, în funcţie de acelaşi para-

Tabelul 6.3

Constantele de stabilitatea (K) ale unor combinaţii complexe ale Co(II) şi Co(III)

	CN^{-}(a)	NH_3(a)	*en*(b)
Co^{2+}	19,09	4,90	13,82
Co^{3+}	64	33,66	48,69

(*a*) K_6, (*b*) K_3

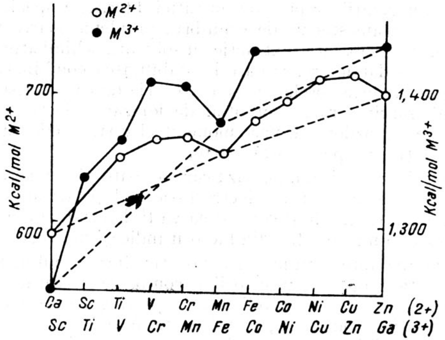


Fig. 6.14. Variaţia energiei de hidratare a ionilor *di-* şi *tri-*valenţi ai elementelor din prima serie tranziţională funcţie de numărul electronilor *d*.

metru. Ionii metalici cu configuraţiile d^0, d^5 şi d^{10}, cărora, după cum se ştie le corespunde energia de stabilizare minimă (zero) formează combinaţiile cele mai puţin stabile, corespunzător minimelor din curba indicată. Ionii metalici cu configuraţiile d^3 şi d^8, cărora le corespunde energia maximă de stabilizare în cîmp cristalin, formează combinaţiile cele mai stabile, corespunzător maximelor din curbă.

Acest lucru trebuie interpretat în sensul că ionii complecşi $[V(H_2O)_6]^{2+}$ şi $[Ni(H_2O_6)]^{2+}$ sînt cei mai stabili iar ionul $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ cel mai puţin stabili din seria acvocationilor consideraţi.

Căldurile de hidratare ale ionilor trivalenţi de la Sc^{3+} la Ga^{3+} variază într-un mod asemănător cu un minim pronunţat la Fe(III).

Fără considerarea efectelor cîmpului cristalin valorile căldurilor de formare ale ionilor $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ar trebui să crească uşor de la $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ la $Zn[(H_2O)_6]^{2+}$, ca urmare a scăderii, în acelaşi sens, a razei ionilor divalenţi şi în consecinţă a creşterii intensităţii cîmpului electric creat de aceştia.

Dacă valorile căldurilor de hidratare, măsurate pentru ionii metalici de diferite configuraţii d^n sînt corectate prin scăderea energiei de stabilizare calculată, valorile obţinute se situează pe o curbă regulată (aproape liniară) (curbele punctate din fig. 6.14).

Rezultate asemănătoare au fost obţinute şi pentru căldurile de formare ale altor combinaţii complexe, de exemplu, pentru halogeno-complecşi.

Dacă într-o combinaţie complexă legătura metal-ligand este de tip donor-acceptor, combinaţia respectivă poate fi privită ca rezultatul unei reacţii acid-bază Lewis. În aceste condiţii stabilitatea trebuie să fie corelată pe de o parte cu afinitatea pentru electroni a ionului metalic iar pe de altă parte cu bazicitatea ligandului.

Deşi foarte evidentă, această corelaţie nu este întotdeauna aşa de simplă cum pare la prima vedere.

Datele cantitative existente referitoare la constantele de formare ale combinaţiilor complexe, pe care un ion metalic dat le formează cu o serie de liganzi, indică în general o dependenţă liniară a stabilităţii de tăria bazică a liganzilor. Sînt semnalate însă numeroase studii efectuate în acest sens, care arată că dependenţa stabilităţii combinaţiilor complexe de bazicitatea ligandului nu este în mod riguros liniară.

Aceasta este o consecinţă a faptului că pentru liganzi conţinînd acelaşi atom donor, stabilitatea legăturii metal-ligand poate fi afectată într-o măsură considerabilă de numărul şi natura celorlalţi atomi de care este legat atomul donor. Datorită acestui fapt o dependenţă lineară s-a putut stabili numai pentru liganzi foarte înrudiţi din punct de vedere structural.

Pentru cazul special al combinaţiilor complexe de tipul *chelaţilor* pe lîngă bazicitatea ligandului, în aprecierea stabilităţii trebuie considerată şi contribuţia altor factori care apar drept consecinţă a efectului de formare a ciclului, dintre care un rol important revine efectului de chelare propriu zis.

Acest lucru trebuie înţeles în sensul că liganzii care funcţionează ca agenţii de chelare, adică sînt coordinaţi la ionul metalic prin mai mult decît un atom, donor, formează combinaţii complexe caracterizate printr-o stabilitate mai mare, decît liganzii monodentaţi, care conţin aceleaşi grupe funcţionale.

Perechi de combinaţii comparabile din acest punct de vedere sînt de exemplu acelea care conţin ca liganzi amoniac sau metilamină şi etilendiamină, formiat şi oxalat, acetat şi succinat etc.

Dovezi în acest sens pot fi obţinute dintr-o serie de observaţii calitative referitoare la posibilitatea de obţinere a combinaţiilor complexe şi la stabilitatea lor relativă ca şi din numeroase date cantitative. Diferenţele observate în stabilităţile combinaţiilor complexe pe care un ion metalic dat le formează cu liganzi mono- şi bidentaţi, conţinînd aceleaşi grupări funcţionale, de exemplu amoniac şi etilendiamină pot fi uşor înţelese în termenii factorilor termodinamici de care depinde valoarea constantei de echilibru.

Deşi este de aşteptat o diferenţă în entalpia de formarea a legăturilor $M-NH_3$ respectiv *M-en*, această diferenţă nu este suficientă pentru a explica diferenţa observată experimental în valorile constantelor de formare pentru cele două combinaţii.

Analiza unor astfel de sisteme a condus la concluzia că stabilitatea mai mare observată la combinaţiile complexe conţinînd liganzi polidentaţi, care apare ca urmare a formării ciclului, cunoscută sub denumirea de „efect de chelare" rezultă în special din creşterea entropiei sistemului considerat.

Calitativ acest lucru poate fi înţeles în termenii echivalenţei obişnuite între entropie şi gradul de dezordine într-un sistem dat.

Dacă se consideră formarea în soluţie apoasă a unei specii complexe care să conţină liganzi monodentaţi de exemplu:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O$$

se constată că nu există o variaţie în numărul total de molecule. Datorită acestui fapt, pentru sistemul considerat este de aşteptat numai o variaţie mică a entropiei. Datele obţinute arată că pentru reacţii de tipul celor indicate mai sus, la care participă liganzi monodentaţi variaţia entropiei este de ordinul a 2*ue*.

În reacţia de formare a unui chelat metalic de forma:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 3en \rightleftharpoons [Nien_3]^{2+} + 6H_2O$$

în care fiecare ligand etilendiamină (en) deplasează două molecule de apă, are loc o creştere netă a numărului de molecule în sistem, ceeace determină o variaţie considerabilă mai mare a entropiei sistemului. Variaţiile de entropie pentru reacţiile de formare ale combinaţiilor complexe cu liganzi polidentaţi sînt cuprinse între 25 şi 60 *ue*.

Consecinţele efectului de chelare asupra stabilităţii combinaţiilor complexe sînt ilustrate de datele din tabelul 6.4 care indică o creştere în stabilitatea acestor combinaţii, cu numărul de atomi donori ai ligandului.

Tabelul 6.4

Efectul de chelare asupra stabilităţii unor combinaţii complexe

Combinaţia	Nr. atomi donori	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	1	$5 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$
$[Ni\ en_3]^{2+}$	2	$5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{18}$			
$[Nidien]^{2+}$	3	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{18}$				
$[Nitrien(H_2O)_2]^{2+}$	4	$2 \cdot 10^{14}$					

Datele cuprinse în tabela de mai sus ilustrează în acelaşi timp efectul numărului de cicluri formate prin coordinarea unui ligand polidentat, asupra stabilităţii combinaţiei complexe respective. Pentru a putea aprecia acest efect trebuesc comparate valorile constantelor de formare corespunzătoare aceluiaşi număr de atomi donori de exemplu:

K_1 pentru $[Ni\ en_2]^{2+}$*cu* K_2 pentru $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$,

K_1 pentru $[Ni\ dien_2]^{2+}$ *cu* K_3 pentru $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ etc.

O comportare asemănătoare se observă şi la combinaţiile complexe analoge ale ionilor altor metale tranziţionale.

Problema stabilităţii combinaţiilor complexe poate fi tratată şi sub aspectul compatibilităţii atomilor donori şi acceptori, adică a preferinţelor de coordinare ale ionilor metalici cu anumiţi liganzi.

Preocupări în direcţia clasificării ionilor metalici după afinităţile lor relative de coordinare au existat încă de multă vreme.

O contribuţie importantă în acest sens este concretizată în clasificarea de către *Chatt* şi colaboratorii a ionilor după afinităţile lor relative pentru liganzi.

Din datele experimentale existente autorii menţionaţi desprind două regularităţi foarte importante şi anume:

— O diferenţă foarte mare între capacităţile de coordinare a primului şi celui de al doilea element din fiecare grupă de atomi donori de exemplu între azot şi fosfor, oxigen şi sulf, fluor şi clor;

— Existenţa a două clase de acceptori şi anume: acceptori de *clasa a*, care formează combinaţiile complexe cele mai stabile cu liganzi conţinînd

ca atomi donori primele elemente din fiecare grupă de atomi donori adică azot, oxigen şi fluor şi acceptori de *clasă b*, care formează cele mai stabile combinaţii cu liganzi conţinînd ca atomi donori elemente din perioada treia sau perioadele următoare.

Pe baza studiilor efectuate, *Pearson* ajunge la concluzia că acceptorii de *clasa a*, au comportare de acizi tari, iar acceptorii de *clasa b*, de acizi slabi şi propune următoarea generalizare simplă şi foarte folositoare: acizii tari preferă bazele tari iar acizii slabi baze slabe.

Pentru aplicarea eficientă a acestei reguli la aprecierea stabilităţii combinaţiilor complexe este necesară cunoaşterea caracterului de clasă al elementului respectiv.

Pentru mulţi acceptori, caracterul de clasă este aşa de bine conturat, încît aceştia pot fi clasificaţi pe baza observaţiilor pur calitative referitoare la stabilitatea combinaţiilor lor complexe.

Majoritatea metalelor în stările lor de valenţă obişnuite au caracter de *clasă a*. Acceptorii de *clasă b* mai puţin numeroşi sînt reprezentaţi de un număr de elemente situate aproape de centrul sistemului periodic dintre care pot fi menţionaţi Rh(III), Ir(III), Pd(II), Pt(II), Cu(I), Au(I), Hg(II).

Pentru elementele care se găsesc la limita dintre cele două clase, situaţia este ceva mai complicată, datorită faptului că această regiune de limită, care se întinde în jurul acceptorilor de caracter *b* pronunţat, este destul de întinsă iar pe de altă parte datorită faptului că diferitele stări de oxidare ale acestor elemente au caractere diferite. Din această cauză, stabilirea caracterului unui acceptor situat în această regiune, faţă de o grupă de atomi donori, necesită determinări cantitative exacte.

În general caracterul de clasă al unui ion dat nu e o constantă, ci depinde de starea de oxidare a elementului respectiv şi de natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare a combinaţiei complexe considerate.

Pe baza datelor existente s-a ajuns la concluzia că speciile ionice corespunzătoare stărilor de oxidare joase şi foarte înalte se caracterizează prin caracter slab, care poate fi asociat fie cu nivele de energie adiacente, situate jos, determinate de orbitale ocupate şi vacante, fie cu o variaţie nemonotonă a sarcinii fracţionare a ionului metalic. În speciile corespunzătoare stărilor de oxidare intermediare un ion metalic dat atinge maximum de caracter tare.

În acest sens există dovezi că manganul, element care prezintă o multiplicitate mare de stări de oxidare, atinge maximum de caracter tare la o valoare intermediară a acesteia, anume doi, şi devine moderat slab pentru Mn(IV), Mn(V) şi Mn(VII) şi foarte slab pentru Mn(I) şi Mn(—I).

În ceeace priveşte contribuţia celui de al doilea factor anume natura celorlalţi liganzi la comportarea de *clasă a* sau *b*, a unui ion metalic dat, *Pearson* apreciază că liganzii care transferă sarcină negativă la ionul metalic vor contribui la creşterea caracterului de *clasă b* al acestuia, datorită faptului că un astfel de transfer de sarcină este echivalent cu reducerea stării lui de oxidare.

Astfel de exemplu ionul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ prezintă comportare de *clasă a*, în timp ce ionul $[Co(CN)_5]^{2-}$ manifestă comportare de *clasă b*.

De la introducerea lor de către *Pearson* în 1963, conceptele de acizi şi baze tari şi slabe au fost mult folosite pentru interpretarea şi prevederea des-

făşurării reacţiilor chimice şi a stabilităţii combinaţiilor complexe. Toate aceste prevederi au însă un aspect calitativ.

O limitare a posibilităţii de aplicare a acestor idei pare să rezulte din dificultatea unei clasificări sigure a acizilor şi bazelor ca tari şi slabi.

Datorită acestor fapte a devenit stringentă necesitatea de a da o semnificaţie fizică noţiunilor de *tare* şi *slab* în scopul unei determinări teoretice a acestor proprietăţi. Acest lucru a stimulat în ultimii cîţiva ani, o serie de lucrări deosebit de interesante, care au urmărit să găsească analogii şi să stabilească corelaţii între caracterul *slab* al acizilor şi diverse proprietăţi ca polarizabilitatea, electronegativitatea şi proprietăţile de oxidare ale acestora.

Din datele existente, se desprinde în mod clar ideea că există o anumită corelaţie între caracterul tare şi slab pe de o parte şi următoarele particularităţi ale sistemului considerat, pe de altă parte:

Caracter tare:	*Caracter slab:*
— *Polarizabilitate redusă.*	— *Polarizabilitate mare.*
— *Stare fundamentală izolată.*	— *Densitate mare a stărilor de energie scăzută.*

Deşi există preocupări intense în scopul elucidării conţinutului fizic al conceptelor de tare şi slab şi deşi există unele rezultate, se poate spune că, nu există încă o analiză riguroasă în acest sens; nici una dintre proprietăţile menţionate nu explică toate particularităţile atribuite caracterului tare şi slab.

6.2.4. REACTIVITATEA CHIMICĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale prezintă proprietatea de a participa la o varietate relativ mare de reacţii chimice dintre care unele cu implicaţii importante în sinteza organică şi în procesele catalitice.

Printre cele mai importante aspecte ale reactivităţii chimice a combinaţiilor complexe pot fi menţionate: interacţia reciprocă între liganzii din sfera de coordinare (efectul trans) care poate avea consecinţe asupra reactivităţii chimice a acestora; activarea moleculelor covalente mici şi în strînsă corelaţie cu aceasta, reacţiile de adiţie oxidativă ale combinaţiilor complexe; reactivitatea liganzilor coordinaţi, ilustrată printr-o serie de reacţii dintre care cele mai reprezentative sînt aşa numitele reacţii „template" ca şi reacţiile de inserţie.

În cele ce urmează vor fi discutate numai cîteva dintre cele mai importante aspecte ale activării moleculelor covalente mici prin coordinare şi ale reactivităţii liganzilor coordinaţi.

Deoarece combinaţiile complexe obţinute prin adiţia unor „molecule mici" ca O_2, N_2 şi H_2, ridică probleme structurale variate şi deosebit de importante aceste combinaţii vor fi tratate separat.

6.2.4.1. REACȚII DE ADIȚIE ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Reacțiile de adiție la care participă combinațiile complexe reprezintă în momentul de față una dintre problemele deosebit de importante ale chimiei coordinative moderne. Datorită faptului că prin legarea la un ion metalic moleculele își modifică într-o măsură mai mare sau mai mică proprietățile și comportarea lor generală, coordinarea pare să ofere o cale comodă pentru activarea moleculelor mici. În această stare moleculele respective pot participa ușor la o serie de reacții de importanță practică deosebită.

Dezvoltarea acestui domeniu al chimiei coordinative a permis elucidarea unor probleme fundamentale ale catalizei heterogene și enzimatice. Acest lucru rezultă și din faptul că un număr mare de combinații care participă la reacții de adiție oxidativă sînt implicate într-o serie de procese de cataliză omogenă.

Este foarte probabil ca etapa importantă într-o varietate mare de procese catalitice să fie coordinarea substratului, în general o moleculă mică, la catalizator. De altfel multe mecanisme folosite pentru interpretarea acțiunii catalitice a unor combinații complexe, se bazează pe adiția oxidativă a substratului la metal. Astfel, de exemplu, activarea hidrogenului molecular prin adiție la combinații complexe ale metalelor tranziționale, reprezintă o etapă cheie în procesul de hidrogenare catalitică omogenă.

Se ajunge astfel la ideea că speciile active în procesele catalitice, inaccesibile unei observații directe își pot găsi modele stabile printre compușii coordinativi ai metalelor tranziționale.

Pe lîngă aceasta, activarea moleculelor mici de către combinațiile complexe ale metalelor tranziționale permite interpretarea chemisorbției moleculelor, pe suprafața metalelor, în termenii coordinării lor la atomii metalici individuali situați la suprafață. Acest lucru presupune că procesul de coordinare și chemisorbție se bazează pe interacții electronice asemănătoare.

Există o foarte bună corelație între adiția la speciile coordinativ nesaturate $M(PPh_3)_2$ (M = Pd, Pt, Ni) și chemisorbția pe suprafețe metalice de platină, paladiu sau nichel. De fapt, tăria relativă a legăturii coordinative a unor molecule ca C_2H_4, C_2H_2, H_2S, CO, O_2, poate fi corelată în mod calitativ cu tăria relativă a legăturii lor pe suprafața metalică în urma chemisorbției.

Proprietatea combinațiilor complexe de a participa la reacții de adiție are de asemenea o importanță deosebită în sinteza organică.

Caracterizarea reacțiilor de adiție. Pentru caracterizarea reacțiilor de adiție la care participă combinațiile complexe, în cele ce urmează vor fi discutate cîteva aspecte generale ale acestora și anume:

— condițiile la care trebuie să răspundă o combinație complexă pentru a participa la astfel de reacții;

— mecanismul reacțiilor de adiție;

— reversibilitatea reacțiilor de adiție;

— dependența reactivității de factori electronici și structurali;

— tipuri principale de reacții de adiție.

Combinaţiile complexe pentru care s-a stabilit proprietatea de a adiţiona molecule mici se caracterizează prin următoarele proprietăţi:

— sînt coordinativ nesaturate sau pot genera specii nesaturate prin disociere în soluţie;

— conţin în sfera de coordinare liganzi slabi, ca fosfine, arsine, monoxid de carbon etc.

Nesaturarea coordinativă a unei combinaţii complexe trebuie înţeleasă în sensul prezenţei în sfera de coordinare a acesteia a unor poziţii vacante.

Unele combinaţii complexe coordinativ saturate, pot fi aduse în stare de nesaturare sub acţiunea unei energii externe (iradiere sau încălzire). De exemplu combinaţia $Fe(CO)_5$ suferă în aceste condiţii o disociere.

$$Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe(CO)_4 + CO$$

Alte combinaţii complexe, saturate coordinativ, pot fi uşor convertite în specii nesaturate, fără o energie suplimentară. De exemplu s-a stabilit că în soluţie, combinaţiile complexe de forma $M(PPh_3)_4$ (M = Pd, Pt) suferă un proces de disociere:

$$M(PPh_3)_4 \longrightarrow M(PPh_3)_2 + 2PPh_3$$

conducînd la specii dicoordinate, foarte active, care participă uşor la o varietate mare de reacţii de adiţie.

Importanţă celei de a doua condiţii, referitoare la caracterul *slab* al liganzilor, se va desprinde din cele ce urmează.

Proprietatea combinaţiilor complexe ale unor metale tranziţionale de a adiţiona molecule mici poate fi ilustrată prin două tipuri generale de reacţii şi anume: *disociere coordinativă şi adiţie coordinativă.*

În primul caz, are loc disocierea moleculei care se coordinează cu oxidarea metalului central conform reacţiei generale:

$$M(PPh_3)_2 + XY \rightleftharpoons M(PPh_3)_2(X)(Y)$$

$$(M = \text{Ni, Pd, Pt}) \ (d^{10} \longrightarrow d^8)$$

În cel de al doilea caz, molecula care se coordinează nu este disociată, astfel încît starea de oxidare formală a metalului nu se schimbă, de exemplu:

$$M(PPh_3)_2 + XY \rightleftharpoons M(PPh_3)_2(XY)$$

$$(M = \text{Ni, Pd, Pt})$$

Prima treaptă în aceste reacţii, necesită o orbitală p sau o orbitală hibridă sp a metalului, parţial vacantă, care să formeze cu molecula care se coordinează o legătură τ. În timpul acestei interacţii este posibil un transfer de sarcină de la metal la moleculă.

Dacă molecula care se coordinează nu are orbitale antiliante de energie suficient de joasă (de exemplu H_2, HCl etc) are loc disocierea acesteia. Densitatea de sarcină d a metalului este transferată la elementul mai electronegativ.

În sistemele în care molecula care se coordinează are orbitale antiliante de energie suficient de joasă are loc o adiţie coordinativă, densitatea electronică d a metalului putînd fi transferată la moleculă printr-un mecanism π.

Pentru un număr mare de reacţii de tipul celor menţionate, s-a stabilit că adiţia are un caracter reversibil. Forţa motrice a reversibilităţii acestor reacţii, rezidă în capacitatea metalelor tranziţionale de a funcţiona atît ca donori cît şi ca acceptori de electroni faţă de substraturile organice.

Pentru stabilirea factorilor care controlează reversibilitatea reacţiilor de adiţie ca şi a corelaţiei care există între reversibilitatea adiţiei şi natura participanţilor la reacţie (combinaţie complexă şi moleculă covalentă) Vaska a efectuat un studiu sistematic comparativ asupra unui număr mare de sisteme.

Datele astfel obţinute au condus la conlcuzia că interacţia combinaţie complexă-moleculă covalentă, poate fi interpretată ca o reacţie acid-bază generalizată, în care combinaţia complexă coordinativ nesaturată se comportă ca o bază iar molecula covalentă ca un acid. Devine astfel posibilă corelarea stabilităţii aductului obţinut în urma unei reacţii de adiţie, cu afinitatea pentru electroni sau *aciditatea* moleculei coordinate, pe de o parte şi cu *bazicitatea* combinaţiei complexe pe de altă parte.

Aciditatea unor molecule ca H_2, O_2 etc., poate fi înţeleasă în sensul acoperirii în procesul activării a orbitalelor lor antiliante vacante sau parţial vacante, cu orbitalele ocupate ale metalului. Aceasta înseamnă că afinitatea pentru electroni a moleculei covalente XY este funcţie nu numai de proprietăţile ei electronice şi de simetrie, ci şi de acelea ale combinaţiei complexe, adică de tipul şi gradul de acoperire orbitală, metal-moleculă covalentă.

Pe baza studiilor efectuate, *Vaska*, ajunge la concluzia că aciditatea sau puterea oxidantă a moleculei covalente este factorul principal care în condiţii în rest, identice sau aproape identice, determină reversibilitatea acestor reacţii.

Bazicitatea unei combinaţii complexe, este în general o proprietate la care contribuie mai mulţi factori. Sisteme uşor reversibile par să fie acelea pentru care liganzii pot funcţiona atît ca donori cît şi ca acceptori de electroni.

Pe baza celor discutate, se ajunge la concluzia că procesul de coordinare al unei molecule la ionul metalic al unei combinaţii complexe, poate fi descrisă într-o primă aproximaţie ca un transfer de sarcină de la moleculă la metal (legătura σ) şi de la metal la moleculă (legătura π).

Nu este posibil încă de a aprecia care din cele două procese are o contribuţie mai mare la stabilizarea legăturii moleculă coordinată-metal, cu toate că în cazul în care moleculele care se coordinează au caracter „slab", transferul de sarcină de la metal la moleculă devine determinant.

S-a încercat să se coreleze contribuţia interacţiei π cu potenţialele de ionizare ale metalelor sau ionilor lor gazoşi şi cu energia de promovare a electronilor din orbitalele $(n - 1)\ d$ în orbitala np.

S-a ajuns astfel la concluzia că energia de separare între orbitala ocupată $(n - 1)d_z{}^2$ şi orbitala vacantă np_z, pare să reprezinte factorul electronic, care controlează reactivitatea coordinativă a combinaţiilor complexe.

Pe baza acestor considerente este de aşteptat ca tendinţa unei combinaţii complexe de a participa la reacţii de adiţie, adică bazicitatea ei să depindă atît de natura liganzilor cît şi a ionului metalic.

Prezenţa în aceste combinaţii a unor liganzi cu proprietăţi σ-donoare puternice, va determina creşterea densităţii de sarcină la metal şi în consecinţă

tendinţa combinaţiei respective de a participa la reacţii de adiţie, în timp ce prezenţa liganzilor cu capacitate π-acceptoare puternică, va determina scăderea acestei tendinţe.

Astfel, deşi combinaţiile de forma trans $[IrXCO(PPh_3)_2]$ participă relativ uşor la o varietate mare de reacţii de adiţie, pentru analogii cu olefină de forma $[Ir\ X\ CO(olefin\breve{a})_2]$ se poate prevedea şi experimental s-a constatat o tendinţă mult mai redusă de a suferi astfel de reacţii.

Contribuţia ionului metalic la bazicitatea unei combinaţii complexe poate fi ilustrată de comportarea combinaţiilor $[MXCO(PPh_3)_2]$ (M = Rh, Ir; X = Cl, I). Combinaţiile conţinînd rodiu ca ion metalic central se caracterizează printr-o tendinţă mai redusă de a participa la reacţii de adiţie în comparaţie cu analogii lor de iridiu. Această diferenţă în comportare, este atribuită faptului că iridiu este un donor π mai bun decît rodiu.

Sînt de asemenea cunoscute combinaţii complexe pentru care proprietatea de a participa la reacţii de adiţie este o consecinţă a contribuţiei factorului steric.

S-a observat astfel că aductul cu oxigen al combinaţiei $[IrClCO(AsPh_3)_2]$ este mult mai stabil decît analogul cu trifenilfosfină iar aductul cu hidrogen al combinaţiei $[RhCl(AsPh_3)_3]$ mult mai stabil decît acela al combinaţiei $[RhCl(PPh_3)_3]$.

Diferenţa observată în stabilităţile relative ale acestor aducţi este o consecinţă a faptului că volumul mai mare al arsenului, determină îndepărtarea celor trei radicali aril de ionul metalic, reducînd astfel repulsia sterică la adiţia moleculei.

Tipuri de reacţii. Adiţia oxidativă pare să fie o caracteristică generală a combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale, coordinativ nesaturate. Dintre acestea cele mai studiate sînt acelea în care ionul metalic central are configuraţia d^8 sau d^{10}.

Din prima categorie au fost descrise reacţii de adiţie pentru combinaţii complexe, în care drept ion metalic central funcţionează: ruteniu(0), fier (0), cobalt (I), rodiu(I), iridiu(I) şi platina(II). Dintre acestea foarte mult studiate au fost combinaţiile de forma trans- $[IrXCOL_2]$, (X = halogen, L = fosfină, arsină terţiară) şi $[Ir(P—P)_2]X(P—P = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)$ care prezintă o varietate mare de reacţii de adiţie atît în ceea ce priveşte moleculele care pot fi adiţionate, cît şi desfăşurarea stereochimică a adiţiilor.

Astfel de exemplu combinaţia $IrClCO(PPh_3)_2$ adiţionează în mod reversibil hidrogen molecular:

$$[Ir^{I}ClCO(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [Ir^{III}H_2ClCO(PPh_3)_2]$$

monoxid de carbon:

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + CO \rightleftharpoons [(CO)IrClCO(PPh_3)_2]$$

oxigen molecular:

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + O_2 \rightleftharpoons [O_2IrClCO(PPh_3)_2]$$

Asociate, ultimele două reacţii conduc la concluzia că acest sistem anorganic reprezintă analogul transportorilor naturali de oxigen.

În soluție benzenică sau în toluen combinația $[IrClCO(PPh_3)_2]$ reacționează aproape instantaneu cu dioxidul de sulf gazos:

$$[IrClCO(PPh_3)_2 + SO_2 \rightleftharpoons [(SO_2)IrClCO(PPh_3)_2]$$

Combinația $[IrClCO(PPh_3)_2]$ adiționează de asemenea iodura de metil, cu formarea alchilderivatului

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + ICH_3 \longrightarrow [I(CH_3)IrClCO(PPh_3)_2]$$

hidracizi și halogeni, conform reacțiilor:

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + HCl \longrightarrow [IrHCl_2CO(PPh_3)_2]$$

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + Cl_2 \longrightarrow [IrCl_3CO(PPh_3)_2]$$

care pot fi descrise ca reacții de oxidare formală a iridiului mono- la trivalent și trecerea de la o combinație complexă tetracoordinată la una hexacoordinată.

Analogul de rodiu, anume $[RhClCO(PPh_3)_2]$ este în general mai puțin activ din acest punct de vedere.

Una dintre cele mai active combinații complexe ale rodiului din punct de vedere al proprietății de a adiționa molecule covalente este $[RhCl(PPh_3)_3]$. Reactivitatea mare a acestei combinații a fost atribuită faptului că în soluție (benzen, cloroform) aceasta disociază practic complet cu formarea unor specii tricoordinate $[RhCl(PPh_3)_2]$ coordinativ nesaturate.

Din cea de a doua categorie, proprietatea de a participa la reacții de adiție s-a stabilit pentru o serie de combinații în care metalul central este zerovalent de forma $[M(PR_3)_4](M = Ni, Pd, Pt)$.

Caracteristic pentru aceste combinații este proprietatea de a disocia în soluție conducînd la specii coordinativ nesaturate

$$Pt(PR_3)_4 \rightleftharpoons Pt(PR_3)_3 \rightleftharpoons Pt(PR_3)_2 \rightleftharpoons [PtPR_3]_n$$

care în soluție funcționează ca centri solvatați foarte reactivi.

După cum s-a menționat deja, unele reacții de adiție au implicații importante în sinteza organică. Această posibilitate este determinată de reactivitatea legăturilor σ astfel formate. Caracterul legăturii metal tranzițional-carbon, formată în urma unei reacții de adiție și prin urmare caracterul carbonului legat direct de metalul tranzițional poate fi mult mai variat decît acela al unei legături carbon-metal electropozitiv (unde carbonul are de obicei caracter anionic).

Funcție de particularitățile combinației complexe (natura ionului metalic, starea lui de oxidare, numărul și electronegativitatea liganzilor, stabilitatea speciei reduse a metalului) carbonul dintr-o legătură metal tranzițional-carbon poate reacționa atît cu electrofili cît și cu nucleofili, sau cu ambii.

6.2.4.2. REACTIVITATEA LIGANZILOR COORDINAȚI

Reactivitatea liganzilor coordinați reprezintă un domeniu de mare actualitate al chimiei coordinative moderne cu importante implicații tehnologice.

Modul în care coordinarea unui ligand afectează reactivitatea chimică a acestuia, atît în ceea ce privește mecanismul cît și viteza reacției reprezintă

probleme deosebit de importante atît pentru chimia anorganică, cît şi pentru chimia organică şi biochimie.

Aspectele reactivităţii chimice ale liganzilor, care pot fi afectate prin coordinare sînt foarte variate. *Coordinarea poate masca o anumită reacţie a liganzilor, sau dimpotrivă o reacţie se poate produce mult mai uşor chiar dacă aceasta este puţin favorabilă din punct de vedere steric; coordinarea poate fixa ligandul într-o poziţie convenabilă pentru anumite reacţii, permiţînd astfel formarea unui chelat din două sau mai multe specii,* care în absenţa centrului de coordinare nu ar putea avea loc. Sînt de asemenea semnalate cazuri, în care *coordinarea permite izolarea sub forma unei specii complexate stabile a unui compus în mod normal nestabil,* ca şi cazuri în care *coordinarea activează moleculele mici,* făcîndu-le susceptibile de a participa la anumite reacţii.

Modificările observate în reactivitatea liganzilor coordinaţi pot fi explicate în general pe baza influenţei exercitată de ionul metalic şi anume pe baza polarizării şi a efectului stereochimic pe care acesta îl poate exercita.

Polarizarea liganzilor de către ionul metalic este un fenomen general şi în multe cazuri acesta devine factorul determinant. Prin polarizare ionul metalic modifică distribuţia de sarcină în sistemul respectiv reducînd bazicitatea atomilor donori ceea ce poate avea drept consecinţă accelerarea reacţiilor cu reactivi nucleofili şi întîrzierea celor care reprezintă un atac prin reactivi electrofili. Deoarece agenţii oxidanţi sînt în general electrofili, este de aşteptat ca reacţiile acestora cu liganzii coordinaţi să fie încetinite, faţă de acelea cu liganzii liberi (de exemplu ionul oxalat coordinat este mai puţin susceptibil de oxidare decît ionul liber). Pe de altă parte agenţii reducători fiind în general nucleofili, este de aşteptat ca aceştia să reacţioneze mult mai uşor cu liganzii coordinaţi decît cu cei liberi.

Pentru alte tipuri de reacţii însă (reacţii template, reacţii de inserţie etc.) efectul stereochimic exercitat de ionul metalic, devine determinant. Acest ultim efect trebuie înţeles în sensul că prin fixarea grupărilor care reacţionează în poziţii adiacente în sfera de coordinare, ionul metalic, poate să reducă într-o măsură considerabilă entropia reacţiei.

Numărul şi varietatea recţiilor liganzilor coordinaţi, cunoscute şi studiate pînă în momentul de faţă este impresionant, fără ca aceasta să însemne că au fost descoperite şi studiate toate reacţiile de acest gen.

Diversitatea mare a acestor reacţii face necesară o clasificare a lor. Drept criterii în acest sens pot fi considerate: aspectul fenomenologic al reacţiei (natura ligandului care suferă reacţia, sau natura reacţiei) ca şi natura, termodinamică sau cinetică a modificărilor observate.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai reprezentative reacţii ale liganzilor coordinaţi luînd drept criteriu natura reacţiei.

Reacţii acido-bazice. Printre primele indicaţii asupra reactivităţii liganzilor coordinaţi, pot fi menţionate modificările observate în caracterul acid, în sensul că liganzii coordinaţi au un caracter mult mai acid decît în stare liberă. Acest fenomen se întîlneşte într-o varietate mare de combinaţii complexe care conţin ca liganzi apă, amoniac, acid acetic, glicina etc.

Creşterea acidităţii acestor molecule în urma coordinării este o consecinţă imediată a modificării în densitatea de sarcină care apare în urma

transferului de electroni de la molecula respectivă la ionul metalic. Acest proces determină ionizarea unui proton de la ligandul coordinat,

$$M(H_2O)_n^{m+} + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+} + H_3O^+$$

Datele din tabelul 6.5 arată că acvocomplecşii multor metale tranziţionale sînt puternic hidrolizaţi în soluţie apoasă.

Tabelul 6.5

Constantele de hidroliză ale unor acvocomplecşi (la 25°C)

Ion complex	pKa
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	6,6
cis$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$	6,0
$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	4,2
$[Pt(NH_3)_5(H_2O)^{4+}$	puternic acid

După cum indică aceste date, tăria acidă a acvocomplecşilor menţionaţi apreciată prin valorile lor pKa este comparabilă cu aceea a acidului acetic, pentru care pKa are valoarea 4,75.

După cum era de altfel de aşteptat, combinaţiile complexe în care ionul metalic se găseşte într-o stare de oxidare superioară sînt mult mai uşor hidrolizate, decît cele conţinînd acest ion în stări de oxidare inferioare.

De asemenea datele disponibile par să indice că primul element dintr-o grupă formează combinaţii complexe, care se comportă ca acizi mai slabi decît combinaţiile corespunzătoare ale elementelor mai grele din grupă.

O comportare asemănătoare a fost semnalată şi pentru combinaţiile complexe conţinînd ca liganzi amoniac sau amine, care în anumite condiţii pot funcţiona ca acizi conform reacţiei:

$$[M(NH_2R)_n]^{m+} \longrightarrow [M(NHR)(NH_2R)_{(n-1)}]^{(m-1)+} + H^+$$

În general amino-complecşii sînt acizi mai slabi decît acvo-complecşii corespunzători. Astfel amino-complecşii elementelor din prima serie tranziţională sînt în general acizi foarte slabi în soluţie apoasă; cu toate acestea în solvenţi puternic bazici cum este amoniacul lichid, aciditatea lor este mult accentuată. În amoniac lichid în prezenţă de amidură de potasiu (KNH_2) combinaţiile complexe ale osmiului, iridiului, rodiului şi platinei cu etilendiamina sînt deprotonate într-o măsură mare:

$$[Pt(en)_2]I_2 + KNH_2 \longrightarrow [Pt(en{-}H)(en)]I + NH_3 + KI$$

$$[Pt(en{-}H)(en)]I + KNH_2 \longrightarrow [Pt(en{-}H)_2] + NH_3 + KI$$

$$[Pt(en{-}H)_2] + KNH_2 \longrightarrow K[Pt(en{-}H)(en{-}2H)] + NH_3$$

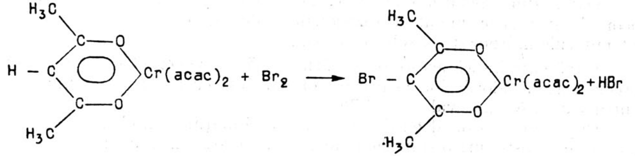
Unii din intermediarii care apar în aceste reacţii au fost izolaţi şi caracterizaţi. În prezenţa ionilor amoniu unele din aceste reacţii devin reversibile.

Coordinarea afectează de asemenea bazicitatea liganzilor. Astfel, de exemplu protonarea combinaţiilor de forma $[Mdpy_2(CN)_2]$ (M^{II} = Fe, Ru, Os) conduce la derivaţii izonitril corespunzători $(Mdpy_2(CNH)_2]$.

Afinităţile pentru proton ale acestor combinaţii variază în raportul 1 : 3 : 14. Această ordine este determinată probabil de diferenţa în gradul de interacţie π, $M \longrightarrow L$, în sensul că afinitatea ligandului pentru proton,

creşte cu creşterea gradului de interacţie π. Afinitatea redusă pentru proton a combinaţiei [Fe*dpy*$_2$(CN)$_2$] s-ar putea explica în sensul că pentru fier, element din prima serie tranziţională, interacţia π, Fe $\longrightarrow$ *L* este slabă şi în consecinţă combinaţia respectivă este mai puţin bazică.

Reacţii de substituţie. În unele cazuri liganzii coordinaţi pot suferi reacţii de substituţie, care nu sînt caracteristice liganzilor liberi. Astfel acetilacetonaţii metalici pot substitui în anumite condiţii hidrogenul de la carbonul central al heterociclului.



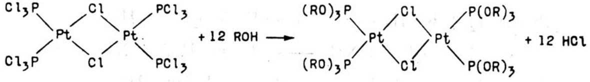
Reacţii de substituţie de acest gen au fost interpretate ca indicînd prezenţa unui heterociclu de tip aromatic.

Folosind intermediarii deprotonaţi ai amino-complecşilor se poate realiza în unele cazuri o substituţie indirectă la legătura N — H. Astfel de exemplu, prin tratarea combinaţiei [Pt(e*n*—H) (e*n*)]I cu ioduri de alchil se obţin derivaţii N-alchil corespunzători conform reacţiei:

$$[Pt(en—H)(en)]I + CH_3I \longrightarrow [Pt(NH_2—C_2H_4—NHCH_3)(en)]I_2$$

Combinaţiile complexe conţinînd liganzi cu atomi donori fosfor, pot participa de asemenea la o serie de reacţii de substituţie, deosebit de importante.

Astfel de exemplu, triclorura de fosfor coordinată, poate suferi uşor reacţii de solvoliză, în timpul cărora legătura metal—P nu se rupe. De exemplu:



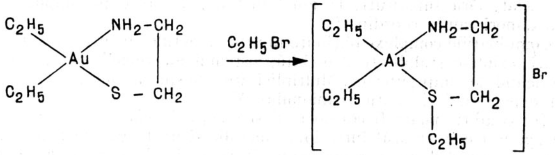
De asemenea combinaţiile complexe ale nichelului zerovalent conţinînd acest ligand, pot fi fluorurate prin tratare cu fluorosulfinat de potasiu, KSO_2F, conform reacţiei:

$$Ni(PCl_3)_4 + 12\,KSO_2F \longrightarrow Ni(PF_3)_4 + 12\,KCl + 12\,SO_2$$

Fluorurarea ligandului liber cu acelaşi agent de fluorurare conduce la derivaţi ai fosforului pentavalent. Această comportare, conduce la concluzia că ionul metalic protejează fosforul faţă de oxidare, sub acţiunea agentului fluorurant.

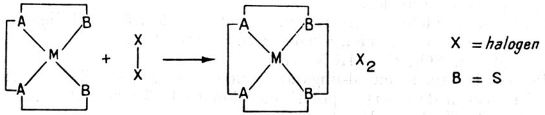
Reacţii de adiţie. O categorie de liganzi pentru care s-a stabilit o tendinţă mare de a participa la astfel de reacţii sînt aceia conţinînd sulf ca atom donor. Astfel de exemplu anionii β—mercapto-aminelor coordinaţi pot fi uşor alchilaţi şi transformaţi în tioeteri chelaţi, fără ruperea legăturii metal-sulf. Aceste reacţii indică un caracter nucleofil mult mai accentuat pentru anionul mercapto coordinat, faţă de acela al ionului liber corespunzător.

Prima reacţie prin care s-a pus în evidenţă caracterul nucleofil al acestui ligand este:

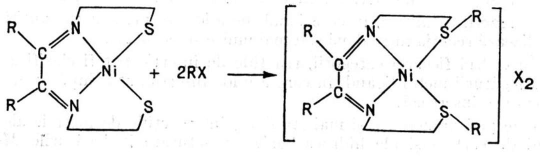


Busch şi colab., au extins apoi studiul alchilării β—mercaptoaminelor coordinate şi la combinaţiile complexe ale altor metale tranziţionale, stabilind pe această cale, o metodă deosebit de importantă pentru sinteza combinaţiilor complexe cu liganzi macrociclici.

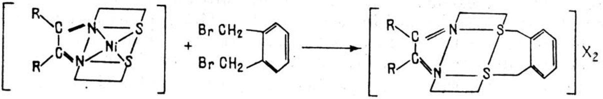
Dintre acestea mult studiate au fost acelea care corespund următorului tip general:



De exemplu derivatul nichelului divalent cu 2,3—pentandion bis(mercapto-etilimino) este o combinaţie complexă diamagnetică, cu structură plan-pătrată, care conţine două grupe mercapto terminale, situate în poziţie cis. Cînd această combinaţie reacţionează cu un agent de alchilare monofuncţional ambele grupe mercapto sînt alchilate, iar produsul rezultat, conţine ca ligand un tioeter



Dacă se foloseşte un agent de alchilare bifuncţional ca α, α' — dibrom-o-xilen, are loc închiderea ciclului.



O astfel de reacţie poate servi ca exemplu de formare controlată a unui ciclu chelat, fără substituţie la ionul metalic, deoarece în timpul reacţiei atomii donori rămîn coordinaţi.

Combinaţiile complexe obţinute în urma reacţiilor menţionate, se caracterizează printr-o stabilitate deosebită, sistemul macrociclic comportîndu-se ca un ligand de cîmp puternic. Multiplicitatea de spin a ionului metalic fiind totuşi dependentă de natura anionului X.

Tot o adiţie poate fi considerată şi reacţia în care o grupare dată Y se interpune (se înserează) între ionul metalic şi un ligand coordinat iniţial la acesta. O astfel de reacţie, cunoscută în general sub denumirea de reacţie de inserţie, poate fi reprezentată prin următoarea ecuaţie generală:

$$M - X + :Y \longrightarrow M - Y - X \quad (1)$$

Descoperirea unor astfel de reacţii a stimulat cercetări intense asupra capacităţii metalelor tranziţionale, în stări de oxidare joase, de a participa la procese de inserţie şi migrare a grupărilor şi fragmentelor mici. Produşii obţinuţi prin astfel de reacţii reprezintă tipuri de intermediari implicaţi în diverse procese catalitice.

Dintre moleculele care se pot însera într-o legătură metal -ligand (adică Y din ecuaţia (1)) pot fi menţionate: CO, hidrocarburi nesaturate (olefine, acetilene, diene), SO_2, CS_2, HCN etc.

Printre legăturile metal-lingand, pentru care s-a stabilit proprietatea de a suferi reacţii de inserţie, pot fi menţionate legăturile: M—H, M—C, M—N, M—O, M—Cl şi M—M.

Metalele care funcţionează ca ioni centrali în aceste combinaţii sînt în general acelea din grupele VI, VII, şi VIII, iar stările de oxidare preferate par să corespundă configuraţiilor d^6 şi d^8. Acest lucru ar putea fi atribuit stabilităţii combinaţiei reactante şi a produsului obţinut pentru aceste configuraţii în comparaţie cu altele.

După mecanismul pe baza căruia se desfăşoară, reacţiile de inserţie, pot fi clasificate în următoarele tipuri:

— reacţii stoichiometrice, în care se izolează un compus definit,

— reacţii catalitice, în care ionul metalic este prezent în cantităţi mici şi catalizează reacţia între două sau mai multe substraturi.

În cadrul fiecărei categorii, reacţiile de inserţie pot fi clasificate după natura legăturii metal-ligand, în care are loc inserţia, sau după natura moleculei care se inserează.

Cele mai numeroase şi mai studiate sînt reacţiile de inserţie ale monoxidului de carbon şi ale hidrocarburilor nesaturate în legăturile M—H şi

M—C. Acest lucru este justificat de faptul că reacțiile menționate sînt implicate în procese catalitice de importanță industrială.

Inserția monoxidului de carbon în legătura *M*—C, conform reacției generale:

$$M - L + CO \longrightarrow M - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - L$$

conduce la formarea acil-derivaților.

Dintre acestea cea mai studiată este inserția în legătura Mn — C·

$$CH_3Mn(CO)_5 + CO \rightleftharpoons CH_3COMn(CO)_5$$

Studiile cinetice efectuate asupra acestei reacții, folosind oxid de carbon marcat ^{14}CO, au stabilit că acil derivatul rezultat nu conține gruparea $CH_3{}^{14}CO$, ceea ce a condus la concluzia că mecanismul probabil al acesteia constă în migrarea grupării metil:

$$CH_3Mn(CO)_5 + {}^{14}CO \longrightarrow CH_3COMn(CO)_4{}^{14}CO$$

În reacția inversă de decarbonilare, este eliminat un alt ligand CO și nu acela al grupei acil, care rămîne coordinat la ionul metalic.

$$CH_3{}^{14}COMn(CO)_5 \longrightarrow CH_3Mn(CO)_4{}^{14}CO + CO$$

O serie de combinații complexe ale altor metale tranziționale (ca fier, cobalt, nichel, molibden, paladiu și platina) participă de asemenea la reacții analoage celei menționate.

În anumite condiții aceste reacții sînt reversibile.

Inserția unei olefine în legătura *M*—H, este considerată ca reprezentînd una din etapele cheie în procesul de hidrogenare omogenă în prezența unor combinații complexe drept catalizatori.

Astfel de exemplu, combinația $[PtHCl(PEt_3)_2]$ reacționează cu etilena conducînd la $[Pt(Et)Cl(PEt_3)_2]$. Prin încălzire reacția are loc în sens invers.

O reacție frecventă pentru obținerea combinațiilor σ — și π — alil este inserția unei diene conjugate în legătura *M*—H. Astfel de exemplu combinația $HMn(CO)_5$ reacționează cu butadiena și izoprenul cu formarea derivatului $CH_3CR{=}CHCH_2Mn(CO)_5$ ($R{=}CH_3$, Cl). De asemenea combinația $HFe(CO)_2$ $(\pi — C_5H_5)$ reacționează cu butadiena pentru a da un amestec de izomeri ai combinației:

$$CH_3CH = CHCH_2Fe(CO)_2\,(\pi — C_5H_5)$$

Floroolefinele se inserează mult mai ușor în legătura *M*—H. decît olefinele simple. Astfel de exemplu tetrafluoroetilena C_2F_4, se inserează ușor la temperatura ambiantă și presiunea de cîteva atmosfere în legătura *M*—H a combinațiilor $MH(CO)_3\,(\pi — C_5H_5)$ ($M{=}$Mo, W), $HMn(CO)_5$ $HRe(CO)_5$ în timp ce etilena nu participă la astfel de reacții.

Descompunerea termică a produșilor de reacție nu regenerează însă combinația inițială.

Deşi nu sînt disponibile date cinetice asupra mecanismului reacţiilor de inserţie într-o legătură M—H, pare plauzibilă presupunerea coordinării iniţiale la ionul metalic, urmată de transferul hidrogenului la substrat. Acest mecanism este analog celui de migrare a grupării metil în reacţiile de inserţie ale monoxidului de carbon.

Reacţii de condensare. *(Reacţii template).* Sub această denumire sînt cuprinse în general reacţiile care permit formarea unui chelat prin unirea a două sau mai multe specii reactive, care în absenţa ionului metalic fie nu ar reacţiona, fie ar conduce la formarea unor produşi secundari nedoriţi. În aceste reacţii rolul determinant revine efectului stereochimic exercitat de ionul metalic.

Rolul de template al ionului metalic, care constă în esenţă în orientarea desfăşurării reacţiei, este folosit în cele mai diverse domenii ale chimie şi are o importanţă considerabilă în primul rînd într-o serie de procese de sinteză. Pe această cale a devenit posibilă obţinerea unei varietăţi mari de compuşi macrociclici sub forma combinaţiilor lor complexe cu ionul metalic. De exemplu sinteza unei combinaţii complexe metal-ftalocianină, este mult mai uşoară, decît sinteza bazei libere. De altfel, în momentul de faţă tehnica folosită în sinteza combinaţiilor complexe cu liganzi macrociclici este aceea a reacţiilor template.

Importanţa acestor reacţii rezidă şi în faptul că sisteme macrociclice apar într-o serie de produşi naturali cum sînt clorofila, hemoglobina şi vitamina B_{12}.

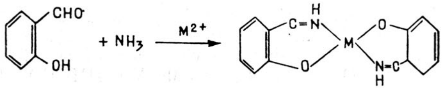
Datorită acestui fapt, scopul final al cercetărilor de laborator întreprinse în acest domeniu este realizarea sintezei unor sisteme asemănătoare sau identice celor naturale.

Din datele existente reese că cele mai multe reacţii template, au loc în prezenţa ionilor de nichel şi cupru divalenţi. Acest lucru este justificat de tendinţa mare a ionilor respectivi de a forma combinaţii complexe, cu structură plan-pătrată, care la rîndul lor favorizează formarea sistemelor macrociclice.

Ionii metalici care prezintă o preferinţă pentru coordinarea octaedrică, de ex., fierul, sînt folosite în sinteza unor liganzi mai complicaţi, penta- şi hexadentaţi.

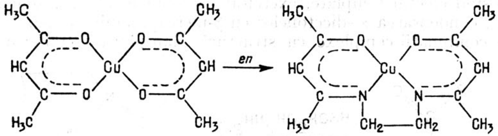
În categoria reacţiilor template de condensare, sînt cuprinse reacţii ale poliaminelor cu aldehide, cetone, hidroxialdehide, hidroxicetone etc.

Astfel de exemplu, în prezenţa ionilor nichel (II), cupru (II), zinc (II) salicilaldehida formează cu amoniacul o *bază Schiff*:

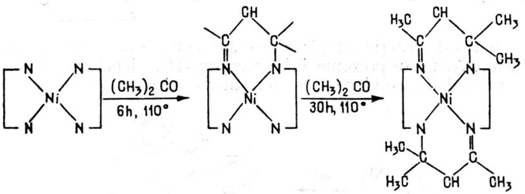


În acelaşi mod se poate forma o bază Schiff tetradentată de la acetilacetonă şi etilendiamină în prezenţa ionilor de cupru (II). Reacţia are loc

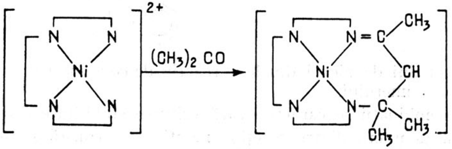
probabil prin acţiunea etilendiaminei asupra combinaţiei complexe cu acetilacetona:



Prin refluxarea combinaţiilor $[Nien_2]^{2+}$ sau [Ni *trien*]$^{2+}$ cu acetonă anhidră, au loc reacţiile:

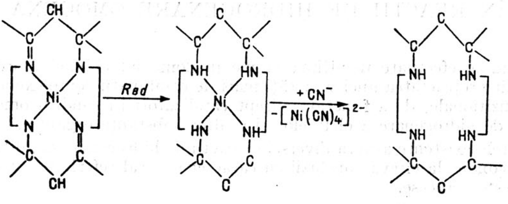


respectiv



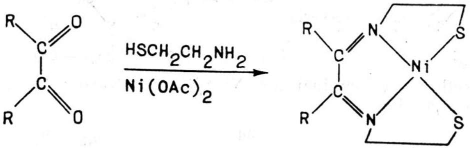
Combinaţiile obţinute prin aceste reacţii se caracterizează printr-o stabilitate deosebită, fiind foarte rezistente la hidroliza acidă.

Prin reducerea catalitică, sau pe cale electrochimică a acestor combinaţii, se obţin produşii saturaţi, din care metalul poate fi îndepărtat prin tratare cu o soluţie de cianură alcalină, conform reacţiilor:

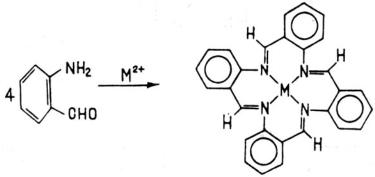


Produşi asemănători se obţin şi prin reacţia combinaţiilor $[Feen_3]^{2+}$ şi $[Coen_3]^{2+}$ cu acetona.

Folosind efectul template, exercitat de ionul metalic, Busch şi colab., au realizat condensarea α -dicetonelor cu β-mercaptoamine reuşind să izoleze o serie de combinaţii complexe cu structură plan-pătrată conform reacţiei:



Un alt tip de reacţie template este autocondensarea ciclică a ortoaminoaldehidelor. Astfel în prezenţa ionilor cupru (II), nichel (II) şi cobalt (II) o-aminobenzaldehida, conduce la un tetramer conform reacţiei:



În prezenţa ionului de nichel divalent reacţia de condensare poate conduce şi la formarea trimerului.

Aceste combinaţii se caracterizează printr-o stabilitate deosebită.

Importanţa unora dintre reacţiile menţionate, constă şi în faptul că ele procură modele pentru procese enzimatice importante din punct de vedere biologic.

6.2.5. COMBINAŢII COMPLEXE CU ACŢIUNE CATALITICĂ ÎN REACŢII DE HIDROGENARE OMOGENĂ

Studiile efectuate în ultima vreme în domeniul chimiei coordinative, au stabilit proprietatea unei varietăţi mari de combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale, de a funcţiona drept catalizatori în condiţii omogene în procesul de hidrogenare a olefinelor şi a altor substanţe organice.

Datele existente asupra diverselor reacţii de hidrogenare catalitică omogenă au condus la cîteva concluzii cu caracter general referitoare la desfăşurarea acestor procese.

Deși în detaliu, procesul de hidrogenare catalitică poate diferi de la sistem la sistem, anumite etape sînt prezente în toate aceste procese. Dintre acestea pot fi menționate:

— activarea hidrogenului;
— activarea substratului;
— transferul hidrogenului activat la substrat.

S-a observat că un catalizator dat poate fi activ într-o varietate mare de reacții de hidrogenare. Observații de acest gen au condus la ideea că funcția catalizatorului este aceea de a activa molecula H_2, în sensul formării unei specii active, care poate să reacționeze mai departe cu o varietate mare de substanțe. Datorită acestui fapt, activarea hidrogenului molecular pare să fie o caracteristică comună reacțiilor de hidrogenare catalitică. Activarea moleculei H_2, a cărei energie de disociere este 104 kcal. mol^{-1} poate fi realizată în două moduri și anume. Molecula H_2 poate funcționa ca donor de electroni, în sensul că electronii de legătură sînt parțial transferați în orbitalele vacante ale ionului metalic, sau molecula H_2 poate funcționa ca acceptor de electroni în sensul unui transfer de sarcină de la ionul metalic într-o orbitală antiliantă a moleculei H_2.

Produșii intermediari care apar în cele două procese pot fi reprezentați, ca $M ... H_2^+$ respectiv $M H_2^-$. Energiile de disociere a legăturilor H—H în ionii moleculari respectivi (H_2^+ și H_2^-) fiind 62 și 18.6 kcal. mol^{-1}. Dacă se compară aceste valori cu energia de disociere a moleculei H_2 libere devine evidentă activarea moleculei H_2.

Realizarea unei stări de tranziție de tipul $M H_2^+$ este favorizată de prezența unui ion metalic cu orbitale vacante de energie suficient de joasă.

Formarea unei legături dative $M ... H_2^-$ este favorizată de o stare de oxidare joasă a ionului metalic, ca și de prezența liganzilor cu proprietăți donoare bune.

Majoritatea combinațiilor complexe care funcționează drept catalizatori în reacțiile de hidrogenare omogenă, reprezintă sisteme în care ionul metalic se găsește într-o stare de oxidare joasă.

După *Halpern* activarea moleculei H_2 poate să aibă loc după una din următoarele reacții:

scindare heterolitică: $RuCl_6^{3-} + H_2 \longrightarrow RuCl_5H^{3-} + H^+ + Cl^-$

scindare homolitică: $2Co(CN)_5^{3-} + H_2 \longrightarrow 2Co(CN)_5H^{3-}$

adiția H_2 cu formarea unei dihidruri:

$Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2 + H_2 \longrightarrow Ir^{III}H_2Cl(CO)(PPh_3)_2$

Prima reacție, scindarea heterolitică reprezintă de fapt o reacție de substituție, în care nu au loc modificări în starea de oxidare a ionului metalic. Acest mecanism pare să fie destul de frecvent.

În celelalte două reacții are loc o oxidare formală a ionului metalic de către hidrogen care extrage un electron pentru a trece în ionul hidrură H^-.

Este interesant de menționat faptul că există catalizatori foarte asemănători, sau chiar același catalizator care în condiții diferite, sau în solvenți diferiți, pot să scindeze molecula H_2 prin mecanisme diferite.

Ideea că intermediarii activi în aceste procese sînt specii în care se stabilesc legături metal tranziţional — hidrogen, este confirmată aşa cum se va arăta şi în cele ce urmează de o serie de date experimentale.

Astfel s-a stabilit proprietatea unor hidruri complexe de a adiţiona olefine, conducînd la combinaţii de tip alchil-metal. Pe de altă parte, pentru unele sisteme care pot funcţiona drept catalizatori de hidrogenare omogenă ca de exemplu $Co(II)-CN^-$ s-a pus în evidenţă prezenţa unor specii conţinînd ionul hidrură.

Obţinerea şi caracterizarea combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale conţinînd ca ligand ionul H^-, a avut o contribuţie importantă la elucidarea mecanismului reacţiilor de hidrogenare catalitică. Aceste combinaţii reprezintă analogi stabili, susceptibili de o examinare directă, ai intermediarilor din reacţiile catalitice.

Datorită acestui fapt natura proceselor de hidrogenare omogenă a fost elucidată în mai mare detaliu, numai după ce s-a acceptat faptul că ionul H^-, poate funcţiona ca ligand în combinaţiile complexe care participă la astfel de procese catalitice.

În ceea ce priveşte cea de a doua etapă a procesului de hidrogenare catalitică, anume, activarea substratului se admite în general existenţa unei specii intermediare, în care atît hidrogenul molecular cît şi substratul sînt coordinate la ionul metalic. Coordinarea activează molecula substratului prin reducerea caracterului de dublă legătură şi prin plasarea acesteia într-o poziţie favorabilă pentru interacţia cu ligandul hidrură. Activarea substratului în prezenţă de combinaţii complexe ale matalelor tranziţionale drept catalizatori a fost studiată în detaliu pentru hidrogenarea alchenelor şi alchinelor. În cele mai multe cazuri reacţia are loc la hidrogenul legat σ prin inserarea moleculei de substrat coordinată la ionul metalic, în legătura metal-hidrogen.

Cu toate acestea, dacă activarea hidrogenului prin coordinare la ionul metalic, pare să fie o etapă necesară pentru toate reacţiile de hidrogenare, activarea substratului, pe aceeaşi cale, nu pare să fie o caracteristică generală.

În momentul de faţă se cunoaşte o diversitate mare de ioni metalici şi combinaţii complexe care prezintă proprietatea de a fi catalizatori de hidrogenare. Dintre acestea cele mai numeroase şi în acelaşi timp cele mai studiate sînt combinaţiile complexe ale elementelor din grupa VIII de tip *spin-minim* în care ionul metalic are una din configuraţiile d^7, d^8 şi d^{10} şi în special d^8 de exemplu Rh(I), Ir(I), Fe(O), Co(I), Co(II), etc.

Astfel de exemplu combinaţia $[RhCl(PPh_3)_3]$, ca şi bromo-şi iodo-derivatul s-au dovedit catalizatori deosebit de eficienţi pentru hidrogenare catalitică la temperatură şi presiune normală, a unei varietăţi mari de compuşi nesaturaţi conţinînd atît duble cît şi triple legături.

Studiile efectuate asupra acestor combinaţii au stabilit că în soluţie acestea disociază cu formarea unei specii solvatate de formă $RhCl(PPh_3)_2(S)$, care reprezintă intermediarul activ în procesul de hidrogenare. Prin deplasarea solventului devine posibilă coordinarea olefinei sau acetilenei.

O dovadă directă în acest sens rezultă din faptul că în soluţie benzenică sau în cloroform combinaţia $[RhCl(PPh_3)_3]$ fixează reversibil atît etilena:

$$[RhCl(PPh_3)_2] + C_2H_4 \rightleftharpoons [RhCl(PPh_3)_2(C_2H_4)]$$

cît și hidrogenul molecular

$$[RhCl(PPh_3)_2] + H_2 \rightleftharpoons [RhCl(H_2)(PPh_3)_2]$$

O comportare analogă a fost observată și pentru soluțiile combinațiilor.

$$[RhBr(PPh_3)_3] \text{ și } [RhJ(PPh_3)_3]$$

Pe baza studiilor efectuate, *Wilkinson* și colaboratorii ajung la concluzia că cinetica procesului de hidrogenare omogenă a olefinelor în solvenți organici în prezența combinațiilor $[RhX(PPh_3)_3]$ drept catalizatori, poate fi interpretată pe baza următoarei scheme:

$$\begin{array}{ccccc} (Ph_3P)_3RhX & \underset{+PPh_3}{\overset{S(-PPh_3)}{\rightleftharpoons}} & (Ph_3P)_2RhX(S) & \overset{H_2,\ K_1}{\rightleftharpoons} & (Ph_3P)_2RhH_2X(S) \\ & & K_2 \Big\updownarrow \text{olefină} & & k' \Big\downarrow \text{olefină} \\ & & (Ph_3P)_2RhX(\text{olefină}) & & (Ph_3P)_2RhX(S) + \text{parafină} \end{array}$$

unde K_1 și K_2 sînt constantele de echilibru pentru interacția speciei solvatate $(Ph_3P)_2RhX(S)$ cu hidrogenul molecular respectiv olefina iar k' este constanta de viteză pentru reacția dihidrurii $(Ph_3P)_2 RhH_2X(S)$ cu olefina.

Studiile efectuate asupra acestei reacții de hidrogenare au condus la concluzia că treapta determinantă de viteză este aproape sigur deplasarea solventului coordinat din specia dihidrură octaedrică $(Ph_3P)_2RhH_2X(S)$ de către olefină.

Modul exact în care hidrogenul este transferat la olefină este nesigur, deși pare foarte probabil ca în acest sistem transferul să aibă loc la un singur ion metalic. Datele *rmn* par să indice că hidrogenarea are loc prin atacul simultan al ambilor ioni hidrură la olefină și nu prin formarea unei legături metal-alchil.

Au fost de asemenea studiate proprietățile catalitice ale combinațiilor $[RhCl(MPh_3)_3]$ (M = As, Sb). Deși în general aceste combinații prezintă o comportare asemănătoare combinației $[RhCl(PPh_3)_3]$, activitatea lor catalitică este cu toate acestea mai redusă.

Unul dintre cei mai activi catalizatori pentru hidrogenarea omogenă a olefinelor conjugate este reprezentat de sistemul Co(II)—cian. Absorbția reversivibilă a hidrogenului molecular de către soluția apoasă conținînd ionul $Co(CN)_5^{3-}$, semnalată de diferiți cercetători a fost atribuită reacției

$$2[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + H_2 \rightleftharpoons 2[HCo^{III}(CN)_5]^{3-}$$

Specia hidrură a fost izolată în stare solidă.

Printre sistemele a căror reducere a fost examinată în prezența acestui catalizator pot fi menționate unele olefine conjugate ca butadiena, stirenul, acidul cinamic etc., care în soluție apoasă sau apoasă-alcoolică sînt hidrogenate selectiv la butenă, etilbenzen și acid fenil propionic. Monoolefinele și dienele neconjugate nu sînt afectate de acest sistem. În fiecare caz reacția primară este adiția oxidativă a hidrogenului la ionul $[Co(CN)_5]^{3-}$ cu formarea hidrurii $[Co(CN)_5H]^{3-}$, urmată de reacția acesteia cu olefina conjugată.

Mecanismul prin care ionul $[HCo(CN)_5]^{3-}$ acţionează drept catalizator în procesul de hidrogenare al moleculelor organice nesaturate depinde într-o oarecare măsură de natura substratului.

Vaska şi *Rhodes* stabilesc proprietatea unor combinaţii complexe ale iridiului de a funcţiona drept catalizatori în reacţiile de hidrogenare omogenă a hidrocarburilor nesaturate cu duble şi triple legături.

Dintre combinaţiile complexe folosite în astfel de reacţii pot fi menţionate în primul rînd $[IrClCO(PPh_3)_2$ şi $[IrHCO(PPh_3)_3]$. Ambele combinaţii adiţionează reversibil în soluţie benzenică, atît hidrogenul cît şi etilena.

Pentru reacţia de hidrogenare a etilenei

$$[IrHCO(PPh_3)_3] + C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + [IrHCO(PPH_3)_3]$$

Vaska propune următorul mecanism:

$$L_4Ir^IH + C_2H_4 \rightleftharpoons L_4Ir^IH(C_2H_4) \rightleftharpoons L_4Ir^I(C_2H_5)$$

$$L_4Ir^I(C_2H_5) + H_2 \rightleftharpoons L_4Ir^{III}H_2(C_2H_5) \rightleftharpoons L_4Ir^IH + C_2H_6$$

Hidrogenarea etilenei în prezenţa acestei combinaţii drept catalizator are loc pînă la dispariţia reactanţilor, la sfîrşitul reacţiei combinaţia complexă fiind regăsită ca atare.

Printre sistemele folosite drept catalizatori de hidrogenare, trebuie menţionate de asemenea o serie de combinaţii complexe ale metalelor platinice, conţinînd ca ligand ionul $SnCl_3^-$.

Asemănător ionului CN^-, ligandul $SnCl_3^-$, pare să exercite o serie de efecte neobişnuite asupra ionului metalic, modificînd natura acestuia într-o măsură suficientă pentru a determina efecte catalitice deosebite. Astfel acest ligand stabilizează ionul metalic faţă de reducere la metal sub acţiunea hidrogenului, uşurează formarea combinaţiilor complexe cu ionul hidrură, etilenă, oxid de carbon, etc. *Bailar* şi colaboratorii consideră că ligandul $SnCl_3^-$ modifică natura legăturii Pt—H într-o astfel de măsură încît hidrogenul poate fi uşor cedat substratului organic.

Cramer şi colaboratorii semnalează hidrogenarea cantitativă a etilenei şi acetilenei în soluţie metanolică la temperatura camerii şi presiune de o atmosferă, în prezenţa unui catalizator de forma $PtCl_2$—$SnCl_2$.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{HCl(1,5M), 25°C, 1 atm}]{K_2PtCl_4+SnCl_2} CH_3{-}CH_3$$

S-a presupus că intermediarul activ conţine ligandul $SnCl_3^-$.

Consideraţii generale asupra reacţiilor de hidrogenare catalitică omogenă O interpretare riguroasă a reacţiilor de hidrogenare catalitică omogenă presupune în primzl rînd elucidarea mecanismului acestor reacţii adică stabilirea succesiunii etapelor elementare, iar în al doilea rînd stabilirea factorilor care pot afecta viteza acestor reacţii, adică dependenţa activităţii catalitice, pentru un mecanism dat, de structura şi configuraţia electronică a catalizatorului.

Dacă mecanismul multor reacţii de hidrogenare catalitică omogenă a fost deja elucidat, datele referitoare la corelaţia dintre activitatea catalitică

și particularitățile electronice și structurale ale catalizatorului sînt mult mai limitate.

Deoarece speciile capabile de a activa hidrogenul molecular în soluție sînt foarte diferite din punct de vedere chimic, s-a încercat să se coreleze activitatea catalitică a acestora cu o anumită proprietate comună.

Departe de a însemna elucidarea complectă a acestei probleme, *Halpern* stabilește și discută o serie de factori care ar putea contribui la activitatea catalitică a sistemelor de acest gen.

O primă proprietate, pentru care s-a încercat o corelare cu activitatea catalizatorului a fost configurația electronică a ionului metalic. Cu toate că s-a constatat existența unor configurații electronice optime pentru activitatea catalitică, încercările de a stabili anumite corelații în acest sens, nu s-au bucurat de prea mare succes.

Alți factori care pot afecta într-o măsură considerabilă reactivitatea ionilor metalici față de hidrogen, sînt aceia care se referă la procesul de complexare.

Caracteristica unui catalizator de tipul combinațiilor complexe care reprezintă poate proprietatea cea mai importantă pentru activitatea lui este existența unor poziții de coordinare disponibile la ionul metalic.

O dovadă în sensul existenței unei corelații între nesaturarea coordinativă și activitatea catalitică este faptul că specii stabile, coordinativ saturate cum sînt combinațiile $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$ respectiv $[Rhen_3]Cl_3$ nu prezintă proprietatea de a fi catalizatori în reacțiile de hidrogenare în timp ce combinațiile care conțin liganzi susceptibili de a fi înlocuiți cum sînt $[Rh(NH_3)_5H_2O]Cl_3$, $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$ și clororutenați, sînt active din punct de vedere catalitic.

Apariția, în unele cazuri a unei perioade de inducție ca și necesitatea stimulării termice sau fotochimice indică de obicei îndepărtarea unui ligand în scopul de a procura o poziție activă din punct de vedere catalitic. Astfel de exemplu, combinația $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ incapabilă de a adiționa H_2 la temperaturi sub 150°C, iradiată devine un catalizator de hidrogenare, datorită probabil formării unei specii care poate fixa hidrogenul.

Liganzii care pot funcționa ca punte (halogen, hidroxil, liganzi conținînd sulf) blochează pozițiile care din stoichiometria combinației complexe ar părea disponibile.

Datorită acestui fapt, astfel de liganzi (în special ultimii doi) sînt rar prezenți în catalizatorii activi.

În sistemele în care activarea hidrogenului molecular se face printr-un mecanism de scindare homolitică sau heterolitică este de așteptat ca activitatea catalizatorului să depindă de bazicitatea liganzilor coordinați și anume să crească cu bazicitatea acestora.

Activitatea catalizatorilor de hidrogenare trebuie să fie corelată de asemenea cu factorii care afectează stabilitatea (și labilitatea) hidrurilor complexe care apar ca intermediari în aceste reacții.

În acest sens este de așteptat ca dintre metalele tranziționale cei mai buni catalizatori pentru activarea hidrogenului să fie acelea care formează combinații complexe destul de stabile dar hidruri complexe relativ labile.

Astfel, de exemplu nu este surprinzător faptul că hidruri ca $[HPtCl(PEt_3)]$ stabilizate prin liganzi ca posfine terţiare, care conferă combinaţiei o mare inerţie la substituţie, să nu fie în general intermediari catalitic activi.

Pentru realizarea balanţei între stabilitatea şi labilitatea necesară pentru o activitate catalitică se impune prezenţa în sfera de coordinare a anumitor liganzi cum sînt CO, CN^-, $SnCl_3^-$.

Vaska stabileşte o anumită corelaţie între configuraţia intermediarului şi activitatea acestuia.

Activitatea catalitică superioară în reacţiile de hidrogenare observată pentru combinaţia $[IrHCO(PPh_3)_3]$ faţă de aceea a combinaţiilor tetracoordinate ale aceluiaşi element ca $[IrClCO(PPh_3)_2]$ se poate explica prin diferenţa în stabilitatea aducţiilor activaţi; aductul hexacoordinat $[H_2IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ fiind cel mai stabil. După cum era de aşteptat aducţii heptacoordinaţi, propuşi ca intermediari în reacţiile catalizate de combinaţia $[IrHCO(PPh_3)_3]$ sînt mai labili, cu toate acestea concentraţia lor la echilibru este suficient de mare, ceeace explică activitatea acestor combinaţii. Pentru aducţi cu număr de coordinaţie mai mare se poate prevedea o activitate catalitică încă mai ridicată,dar concentraţiile lor reduse, micşorează eficienţa aşteptată.

Pe baza datelor existente se poate aprecia că *activitatea catalitică a unei combinaţii complexe pare să fie asociată cu prezenţa unor orbitale vacante de energie joasă, în special orbitale cu un grad mare de caracter d, care pot forma cu ionul hidrură* H^-, *legături slabe prin acceptare de electroni de la acesta.* Caracterul acestor legături şi prin urmare activitatea catalitică a combinaţiei complexe, este în mare măsură afectată de natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare a combinaţiei considerate.

6.3. CLASE DE COMBINAŢII COMPLEXE

6.3.1. COMBINAŢII COMPLEXE CONŢINÎND OXIGEN MOLECULAR CA LIGAND

(Combinaţii complexe transportori de oxigen)

Rolul deosebit de important pe care oxigenul molecular îl are într-o serie de procese biologice şi industriale ca şi capacitatea lui de a funcţiona ca ligand au determinat desvoltarea cercetărilor în domeniul activării prin coordinare a acestei molecule.

În acest sens stabilirea proprietăţii unor combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale de a fixa reversibil oxigenul molecular, adică de a funcţiona ca transportori de oxigen, prezintă o importanţă deosebită.

Acest lucru a marcat un considerabil pas înainte în elucidarea unor probleme referitoare la modul de legare al oxigenului în trnasportorii naturali, ca şi la condiţiile oxigenării reversibile a acestora.

Altfel spus, combinaţiile complexe transportori de oxigen pot servi drept compuşi model pentru studiul mecanismului de oxigenare reversibilă a transportorilor naturali, foarte complicaţi ca şi pentru studiul unor procese industriale.

Pe lîngă aceasta, astfel de combinaţii, pot servi ca materie primă potenţială pentru obţinerea oxigenului pur din aerul atmosferic. Întrebuinţarea transportorilor de oxigen în acest scop poate fi limitată însă de oxidarea ireversibilă a ionului metalic, ceea ce face ca după un anumit număr de cicluri oxigenare-desoxigenare, capacitatea acestora de a fixa oxigenul, să fie redusă sau chiar să dispară.

Cercetările efectuate în momentul de faţă în acest domeniu sînt orientate în special în sensul elucidării interacţii metal—O_2 în aducţii respectivi, ca şi al efectului coordinării asupra reactivităţii acestei molecule.

Numărul combinaţiilor complexe pentru care s-a stabilit proprietatea de a fixa reversibil oxigenul molecular, caracterizate pînă în momentul de faţă este relativ mic. Dintre acestea cele mai numeroase şi în acelaşi timp cele mai mult studiate sînt acelea în care drept ion metalic central funcţionează un element din grupa VIII-a.

Există de asemenea indicaţii pentru oxigenarea reversibilă a unor combinaţii complexe de mangan, reniu şi cupru.

Marea majoritate a aducţilor cu oxigen se obţin prin reacţia directă a combinaţiilor complexe cu oxigen molecular (sau cu aer) în soluţie şi mai rar în stare solidă.

Reactivitatea combinaţiilor complexe faţă de oxigenul molecular, depinde de natura liganzilor prezenţi în sfera de coordinare, care influenţează într-o măsură considerabilă potenţialele redox.

Primele combinaţii pentru care s-a stabilit proprietatea de a fixa reversibil oxigenul molecular, sînt acelea conţinînd cobalt divalent ca ion central. Astfel este semnalată încă de multă vreme proprietatea soluţiilor apoase amoniacale ale sărurilor de cobalt, ca şi a combinaţiei N—N'—etilen bis (salicilaldiminato)—cobalt(II) (Co—Salen) în stare solidă, de a se închide la culoare în prezenţa oxigenului. În ambele cazuri, comportarea observată a fost atribuită fixării oxigenului molecular din aer.

În funcţie de stoichiometria combinaţiilor complexe şi de stereochimia ligandului O_2 faţă de ionul metalic, combinaţiile conţinînd oxigen molecular ca ligand pot fi împărţite în trei categorii şi anume:

— combinaţii complexe mononucleare simetrice, în care cei doi atomi de oxigen sînt echidistanţi faţă de ionul metalic;

— combinaţii complexe mononucleare asimetrice în care numai un atom de oxigen este legat la metal;

— combinaţii complexe dinucleare (MO_2M) în care ligandul O_2 funcţionează ca punte între cei doi ioni metalici, fiecare atom de oxigen fiind legat la un ion metalic diferit.

Stereochimia moleculei O_2 faţă de ionul metalic în aceste combinaţii este reprezentată schematic în fig. 6.15.

În funcţie de categoriile menţionate, în cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai reprezentative combinaţii complexe transportori de oxigen, după care vor fi discutate cele mai importante rezultate referitoare la:

— natura legăturii metal—O_2;
— reversibilitatea fixării oxigenului;
— reactivitatea oxigenului coordinat.

Tipuri de combinaţii. Dintre combinaţiile complexe care formează cu oxigenul molecular aducţi mononucleari simetrici pot fi menţionate în primul rînd o serie de combinaţii ale iridiului şi rodiului, care aparţin următoarelor tipuri generale:

$$[MXCO(PPh_3)_2] \quad M = Ir, Rh; \quad X = Cl, I$$

$$[M(P—P)_2]Cl \quad M = Ir, Rh; \quad P—P = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$$

Combinaţia $[IrClCO(PPh_3)_2]$ obţinută de *Vaska* în anul 1963, absoarbe oxigen în soluţie benzenică, o moleculă pentru fiecare ion metalic

$$[IrClCO(PPh_3)_2] + O_2 \rightleftharpoons [O_2IrClCO(PPh_3)_2]$$

pe care la reducerea presiunii îl cedează.

Proprietatea de a fixa oxigenul molecular a fost stabilită de asemenea pentru o serie de combinaţii complexe ale elementelor nichel, paladiu, platină, dintre care merită să fie menţionate acelea de tipul $M(PPh_3)_n$, (M = Ni(O), Pd(O), Pt(O); n = 2, 3, 4).

Aceste combinaţii fixează ireversibil oxigenul, o moleculă per atom metalic conform reacţiei:

$$M(PPh_3)_n + n/2O_2 \longrightarrow M(PPh_3)_2O_2 + (n - 2)OPPh_3$$

$$M = Ni, Pd, Pt; \quad n = 3, 4$$

Din cea de a doua categorie, combinaţii mononucleare asimetrice pot fi menţionate o serie de aducţi ai combinaţiei Co (acacen) relativ recent ca-

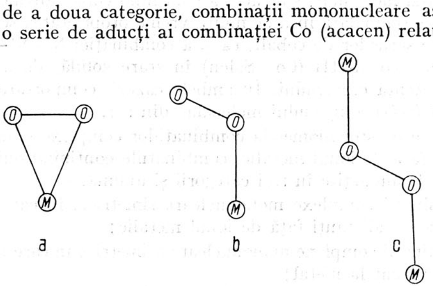
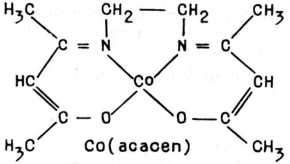


Fig. 6.15. Reprezentarea schematică a stereochimiei moleculei O_2 faţă de ionul metalic:

a — complecşi mononucleari simetrici; *b* — complecşi mononucleari asimetrici; *c* — complecşi dinucleari.

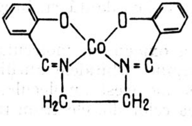
racterizaţi. În prezenţa unei baze, B, ca piridina sau un derivat al acesteia, combinaţia Co (acacen) fixează reversibil oxigenul molecular, conform reacţiei:



$$\text{Co(acacen)} + \text{B} + O_2 \rightleftharpoons \text{Co(acacen)BO}_2$$

[B = N, N—DMF, py, 4-amino-py, 4-metil-py, 4 ciano-py]

Majoritatea combinaţiilor complexe ale cobaltului (II) pentru care s-a stabilit proprietatea de a fixa oxigenul molecular formează cu acesta aducţi cu structură dimeră. Dintre acestea pot fi menţionate combinaţiile care conţin drept liganzi baze Schiff şi în primul rînd combinaţia Co-Salen, ca şi combinaţiile conţinînd ligandul Salen, substituit la ciclu.



Co-Salen

După cum s-a menţionat deja proprietatea acestor combinaţii de a fixa reversibil oxigenul molecular în stare solidă a fost observată de multă vreme. Relativ recent s-a stabilit că soluţiile acestor combinaţii în solvenţi aprotici fixează de asemenea reversibil oxigenul molecular conducînd la aducţi de tipul 1:2, conform reacţiei generale:

$$2\text{Co-Salen} + O_2 + 2L \longrightarrow [\text{CoSalen}]_2O_2L_2$$

unde L reprezintă o moleculă de solvent sau în general un ligand capabil de a ocupa o poziţie de coordinare în jurul ionului metalic.

Unii dintre aceşti aducţi au fost izolaţi şi în stare solidă. Prin încălzire în vacuum (80°C) sau prin tratare cu cloroform sau benzen aceştia pierd uşor oxigenul coordinat.

Natura legăturii metal—O_2. În scopul elucidării structurii aducţilor cu oxigen au fost efectuate determinări de structură cristalină şi moleculară, determinări magnetice, spectrale, cinetice etc. Aceste determinări au procurat o serie de date pe baza cărora s-au putut interpreta unele

particularităţi ale acestor combinaţii dintre care trebuie menţionate în primul rînd natura legăturii metal—O_2 şi reversibilitatea fixării oxigenului ca şi stabilirea factorilor care pot afecta aceste proprietăţi.

În cele ce urmează vor fi prezentate pe scurt rezultatele importante obţinute pe baza acestor determinări şi în special a determinărilor structurale ca şi modul în care aceste date pot fi corelate cu proprietăţile fundamentale ale aducţilor şi în special cu starea oxigenului coordinat.

În acest scop în tabelul 6.6, sînt indicate distanţele internucleare O—O pentru diversele specii ale acestuia.

Tabelul 6.6

Compuşi anorganici ai dioxigenului

	Compus	O—O,A°	Energia de legătură
O_2^+	O_2PtF_6	1,12	
O_2		1,21	118 kcal/mol
O_2^- *(superoxid)*	KO_2	1,28	
O_2^{2-} *(peroxid)*	H_2O_2	1,49	35 kcal/mol

Pe baza teoriei orbitalelor moleculare, se apreciază că speciile indicate în tabelul 6.6 se caracterizează prin următoarele ordine de legătură: 2,5; 2; 1,5, respectiv 1, care sînt în concordanţă cu lungimea legăturii O—O şi cu energia de legătură.

Starea fundamentală a oxigenului molecular este o stare triplet ($^3\Sigma$) cu doi electroni impari ocupînd orbitalele antiliante $\pi^*(2p\pi^*)$ degenerate. Stările excitate cele mai joase ale acestei molecule, stările singlet $^1\Delta$ respectiv $^1\Sigma$ rezultă prin redistribuirea celor doi electroni în aceste orbitale antiliante.

Din examinarea datelor structurale obţinute pentru combinaţiile mononucleare simetrice, dintre care unele sînt cuprinse în tabelul 6.7, se desprind următoarele concluzii:

— distanţa internucleară O—O, reprezintă un parametru structural deosebit de important care diferenţiază aceste combinaţii şi care poate fi corelat cu starea oxigenului în aducţii respectivi;

Tabelul 6.7

Parametrii structurali ai aducţilor mononucleari ai unor combinaţii complexe de iridiu şi rodiu

Combinaţia	Distanţa O—O(A°)	Distanţa medie M—O(A°)	νMO_2, cm^{-1}	Caracterul adiţiei
$[Ir(O_2)Cl(CO)(PPh_3)_2]$	1,30	2,06(3)	865	reversibil
$[Ir(O_2)I(CO)(PPh_3)_2]$	1,509	2,06(2)	862	ireversibil
$[Rh(O_2)(P-P)_2](PF_6)$	1,418	2,03(1)		reversibil
$[Ir(O_2)(P-P)_2](PF_6)$	1,625	1,97(2)		ireversibil

P—P = difosfină $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$

— cele două distanţe metal—oxigen sînt egale, ceea ce înseamnă că atomii de oxigen sînt echivalenţi şi echidistanţi faţă de ionul metalic;

— combinaţiile de iridiu şi rodiu pot fi descrise ca posedînd o structură pentacoordinată (bipiramidă trigonală) dacă oxigenul molecular este considerat ca ligand monodentat, dau hexacoordinată, dacă oxigenul este considerat bidentat.

Pe baza distanţei internucleare O—O, combinaţia $[IrCl(O_2)(CO)(PPh_3)_2]$ ar putea fi formulată ca un superoxo-complex, ceea ce ar indica o stare de oxidare formală doi pentru iridiu, în timp ce iodo-derivatul $[IrI(O_2)CO(PPh_3)_2]$ ca un peroxo-complex, ceea ce ar indica o stare de oxidare trei pentru ionul metalic. Cu toate acestea ambele combinaţii sînt diamagnetice, ceea ce conduce la concluzia că în astfel de sisteme folosirea conceptului de stare de oxidare pare puţin indicată.

Pentru combinaţiile complexe mononucleare asimetrice, care aparţin celei de a doua categorii, nu există determinări structurale. Formularea atribuită acestor combinaţii, cu două distanţe metal—O_2 inegale se bazează pe date spectrale şi magnetice.

Astfel banda de absorbiţie intensă care apare în spectrul de vibraţie al combinaţiilor Co(acacen)(B)(O_2) în regiunea 1120—1140 cm^{-1} este atribuită unei vibraţii a moleculei O_2 coordinate. Aceasta exclude coordinarea simetrică a oxigenului molecular, deoarece în acest caz absorbţia apare sub forma unei benzi mai slabe în regiunea 800—900 cm^{-1}. Susceptibilitatea magnetică indică prezenţa unui singur electron impar iar spectrele de rezonanţă paramagnetică electronică arată că acest electron este localizat la ligandul oxigen. Pe baza acestor date aducţii Co (acacen)(B), (O_2) pot fi descrişi drept combinaţii ale cobaltului (III) conţinînd un ligand superoxid.

În tabelul 6.8 sînt indicaţi parametrii structurali obţinuţi pe baza determinărilor efectuate asupra unor aducţi ai combinaţiilor de cobalt, formulaţi ca specii dimere.

Din punct de vedere magnetic aceşti aducţi se caracterizează printr-un paramagnetism slab, sau diamagnetism. Aducţii paramegnetici au fost for-

Tabelul 6.8

Parametrii structurali ai aducţilor dinucleari ai unor combinaţii complexe de cobalt (II)

Combinaţia	Distanţa O—O, A°	Unghiul de torsiune Co—O—O—Co(°)	Unghiul de legătură Co—O—O(°)
$[\{Co(NH_3)_5\}_2(O_2)](SO_4)(HSO_4)_3$	1,31(2)	175	118(2)
$[\{Co(NH_3)_5\}_2(O_2)](NO_3)_5$	1,32(2)	plan	117(2)
$[\{Co(NH_3)_4\}_2(O_2)(NH_2)](NO_3)_4$	1,320(5)	plan	121.3(3)
$[\{Coen_2\}_2(O_2)(NH_2)](NO_3)_4H_2O$	1,36(3)	plan	119
$[\{Co(NH_3)_5\}_2(O_2)](SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,47(1)	146	113
{Co *(Salen)* (DMF)}$_2$(O_2)	1,35(1)	109	120.4(3)

mulaţi ca specii binucleare conţinînd gruparea superoxoO_2^- în punte, iar cei diamagnetici ca specii binucleare cu punte peroxo. Cele două serii de combinaţii se deosebesc şi prin geometria şi caracteristicile structurale ale grupării Co—O—O—Co. Astfel, în speciile diamagnetice această grupare este neplană, în timp ce în specia paramagnetică cei patru atomi ai grupării Co—O—O—Co sînt aproape coplanari.

Formularea aducţilor binucleari diamagnetici ca sisteme conţinînd specia O_2^{2-} coordinată la un ion Co(III) nu este în întregime satisfăcătoare. Diamagnetismul combinaţiei [Co-Salen]$_2O_2$(DMF)$_2$ şi neplanaritatea grupării Co(O_2)Co observată pentru aceasta, ar indica de asemenea o grupare peroxidică în punte. Cu toate acestea, lungimea legăturii O—O (1,35Å) determinată pentru această combinaţie este mult mai mică decît aceea prevăzută pentru o grupare peroxidică (1,48Å).

Aceste date conduc la concluzia că în combinaţia considerată structura electronică a grupării O_2 în punte, este diferită de aceea a unei grupări peroxo sau superoxo. Diferenţa poate fi atribuită unui transfer parţial de sarcină de la cobalt la oxigen într-un astfel de mod încît acesta este insuficient pentru a determina o oxidare ireversibilă.

Deoarece cele trei tipuri structurale de aducţi se deosebesc prin spectrele lor de vibraţie, spectroscopia ir poate procura o serie de date importante, referitoare la geometria moleculei de oxigen coordinate şi la tăria relativă a legăturii metal—oxigen.

Spectrele IR ale aducţilor mononucleari simetrici se caracterizează prin prezenţa unei benzi de absorbţie în regiunea 800—900 cm^{-1}. Frecvenţa acestei benzi nu depinde de lungimea legăturii O—O (pentru aducţii cu structuri cunoscute) ceea ce conduce la concluzia că banda respectivă nu este atribuită unui mod de vibraţie al ligandului, devenit activ în urma coordinării, ci este atribuită grupării MO_2.

Spectrele aducţilor mononucleari asimetrici se caracterizează prin prezenţa unei benzi de absorbţie în regiunea 1120—1140 cm^{-1}. Comparativ cu absorbţia atribuită vibraţiei de valenţă O—O, a ionului superoxid, care apare la 1145 cm^{-1}, această bandă poate fi atribuită aceluiaşi mod de vibraţie.

În spectrele IR ale aducţilor dinucleari, nu se observă în general nici o bandă care să poată fi atribuită ligandului O_2. In condiţiile unei structuri plane a grupării $M—O_2—M$ nici un mod de vibraţie al ligandului O_2 nu este de aşteptat să fie ir activ. In aducţii în care această grupare are o structură neplană vibraţia de valenţă O—O pentru ligandul O_2 ar deveni ir activă, dar absorbţia rămîne probabil foarte slabă, deoarece nu este deobicei observată.

Legarea oxigenului molecular în aducţii mononucleari simetrici poate fi descrisă pe baza următorului model: un transfer de sarcină de la o orbitală π liantă ocupă (a oxigenului) într-o orbitală vacantă de simetrie σ a metalului (legătura σ) şi un transfer de sarcină de la o orbitală d ocupată a metalului în orbitalele π^* vacante ale oxigenului (legătura π), (fig. 6.16).

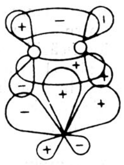


Fig. 6.16. Reprezentarea schematică a modelului de legătură metal-O_2.

Pe baza aceluiaşi model este descrisă legătura acetilenă—metal, în combinaţiile complexe conţinînd acest ligand.

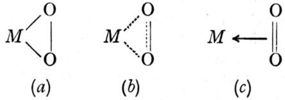
Contribuţia relativă a celor două tipuri de interacţie la legătura metal—O_2 depinde de energiile relative ale orbitalelor ionului metalic şi de energia orbitalelor π şi π^* ale moleculei de oxigen.

În condiţiile în care orbitalele atomice ale ionului metalic sînt situate la aceeaşi energie sau sînt mai înalte în energie decît orbitalele π^* ale moleculei O_2, orbitalele de legătură formate din orbitalele metalului şi orbitalele π ale oxigenului, vor avea caracter de orbitale ale oxigenului. În aceste condiţii, contribuţia interacţiei σ, $O_2 \longrightarrow$ metal va fi neînsemnată. Cu toate acestea orbitalele π liante formate în urma transferului de sarcină de la orbitalele metalului la orbitalele π^* ale oxigenului au atît caracter de orbitale ale metalului cît şi ale oxigenului, ceea ce determină formarea unor legături puternice,

Cazul limită corespunde situaţiei în care densitatea de sarcină transferată în orbitalele π^* ale moleculei de oxigen corespunde la doi electroni. În aceste condiţii distanţa internucleară O—O este echivalentă unei legături simple (cazul *a*).

Pe baza unor argumente asemănătoare se ajunge la concluzia că în condiţiile în care orbitalele metalului sînt situate la aceeaşi energie sau sînt mai joase din punct de vedere energetic decît orbitalele π ale oxigenului, interacţia σ, $O_2 \longrightarrow$ metal are o contribuţie mare, ceea ce determină o alungire mică a distanţei internucleare O—O, (cazul *c*).

Schematic, diferitele moduri de legătură metal—oxigen, pot fi reprezentate ca:



Reprezentarea schematică a diferitelor moduri de legătură metal-oxigen.

Fără îndoială că există şi cazuri intermediare reprezentate prin (*b*).

Reversibilitatea fixării oxigenului. Problema reversibilităţii fixării oxigenului de către combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale poate fi privită din două puncte de vedere şi anume:

— al factorilor care pot contribui la caracterul adiţiei oxigenului;

— al posibilităţii de a aprecia experimental acest caracter.

Pornind de la ideea că interacţia combinaţie complexă—O_2, poate fi interpretată în termenii unei reacţii acid—bază generalizată, se poate prevedea că stabilitatea aducţilor cu oxigen variază în acelaşi sens cu bazicitatea com-

binaţiei complexe, adică cu densitatea de sarcină disponibilă la ionul metalic pentru interacţia π cu orbitalele moleculare antiliante ale moleculei O_2. Modificări în această densitate de sarcină determină modificări în proprietatea de absorbţie a oxigenului. O creştere în densitatea electronică se poate realiza fie prin coordinarea unor liganzi σ-donori mai buni ($P > I > Cl$) fie prin modificarea ionului metalic ($Ir > Rh > Co$) Aceeaşi factori vor determina şi o proprietate de absorbţie crescută.

Această ipoteză este confirmată de o serie de date experimentale. Astfel, de exemplu, prin înlocuirea ionului Cl^- prin I^-, mai puţin electronegativ, în combinaţia $[IrXCOPPh_3)_2]$ metalul devine mai bazic şi molecula O_2 este mai puternic legată. (În felul acesta devine explicabil caracterul ireversibil al adiţiei O_2 de către combinaţia $[IrICO(PPh_3)_2]$ ca şi mărirea distanţei interatomice O—O în aductul respectiv, în comparaţie cu cloroderivatul analog.

O variaţie în acelaşi sens în proprietatea de a fixa oxigenul molecular poate fi anticipată şi pentru trecerea de la combinaţiile de rodiu la analogii de iridiu. Astfel dacă combinaţia $[IrClCO(PPh_3)_2]$ fixează reversibil oxigenul, analogul de rodiu nu reacţionează; iododerivatul $[IrICO(PPh_3)_2]$ fixează ireversibil oxigenul, în timp ce analogul de rodiu reacţionează cu oxigenul în soluţie, aductul respectiv însă nu a putut fi separat în stare solidă.

Această comportare ar fi justificată de faptul că densitatea electronică la ionul de rodiu, disponibilă pentru interacţia cu molecule O_2 este mai mică decît aceea la ionul de iridiu, în combinaţia analoagă.

Sisteme uşor reversibile par să fie acelea pentru care liganzii pot funcţiona atît ca donori cît şi ca acceptori de electroni, adică sisteme ai căror liganzi să poată compensa cel puţin parţial modificarea reversibilă a densităţii de sarcină, care se produce la ionul metalic în cursul unei astfel de reacţii.

Examinarea din acest punct de vedere a sistemelor reversibile cunoscute, arată că liganzii respectivi PPh_3, $SnCl_3^-$ etc. sînt atît σ-donori cît şi π-acceptori.

Primele informaţii asupra caracterului fixării oxigenului de către combinaţiile complexe, sînt acelea furnizate de datele structurale.

În acest sens a existat încercarea de a corela caracterul reversibil al adiţiei oxigenului cu o legătură metal—O_2 mai slabă, care la rîndul ei determină o legătură O—O mai puternică şi deci o distanţă internucleară O—O mai mică. Un raport invers este de prevăzut pentru sistemele în care adiţia oxigenului are caracter ireversibil (v. tabelul 6.7).

Cu toate acestea, o distanţă internucleară O—O relativ mare (1,46 Å) stabilită pentru aductul $[Ir(PEtPh_2)_2(CO)Cl(O_2)]$ a cărui formare are caracter reversibil a condus la concluzia că între reversibilitatea fixării oxigenului şi lungimea legăturii O—O nu pare să existe o corelaţie simplă.

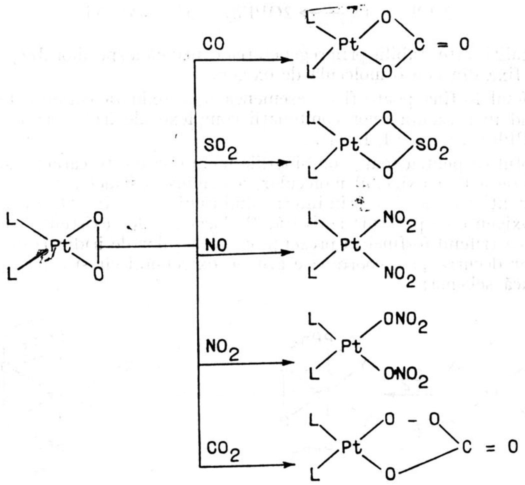
De asemenea datele spectrale IR arată că nu se poate stabili o corelaţie între constantele de forţă metal-O şi caracterul fixării oxigenului.

Reactivitatea oxigenului coordinat. Cercetările efectuate asupra aducţilor cu oxigen, au stabilit că prin coordinare reactivitatea oxigenului molecular creşte. Sînt descrise un număr relativ mare de reacţii de oxidare atît stoichiometrice cît şi catalitice, realizate prin intermediul acestor aducţi.

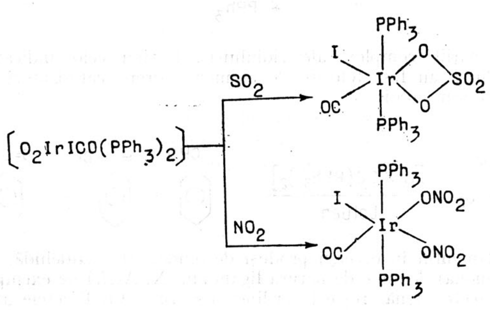
După cum se ştie în condiţii blînde şi în absenţa catalizatorilor, oxigenul molecular nu reacţionează cu substanţe ca dioxid de sulf, de carbon, disulfură

de carbon, monoxid de carbon, dioxid de azot, cetone, aldehide, trifenil fosfina etc. Aducţii cu oxigen însă, reacţionează cu toate aceste substanţe conducînd pe baza unor reacţii stoichiometrice la complecşii substratului oxidat.

Dintre acestea pot fi menţionate în primul rînd o serie de reacţii ale aductului $[O_2Pt(PPh_3)_2]$:



ca şi reacţiile aductului $[O_2IrICO(PPh_3)_2]$ cu dioxidul de sulf şi de azot.



. Pe lîngă acest tip de reacţii, au fost de asemenea realizate *(în sistem omogen şi în condiţii blînde)* o serie de reacţii de oxidare catalizate de combinaţiile complexe care au proprietatea de a fixa reversibil oxigenul molecular.

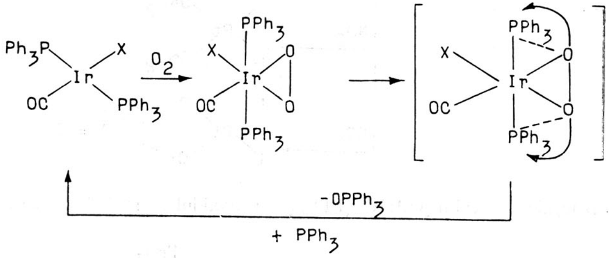
De exemplu, oxidarea trifenil fosfinei este catalizată de aducţii cu oxigen ai combinaţiilor complexe de paladiu şi nichel:

$$2PPh_3 + O_2 \xrightarrow[L_2MO_2]{} 2OPPh_3 \qquad M = Pd, Ni$$

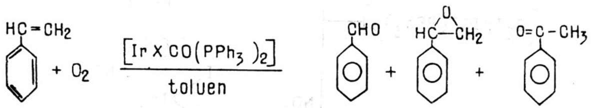
Ciclul catalitic este stabilit prin regenerarea continuă a speciilor ML_3 sau ML_2, care pot fixa din nou o moleculă de oxigen.

Trifenil fosfina poate fi de asemenea uşor oxidată catalitic la trifenil fosfin oxid în prezenţa unor combinaţii complexe ale iridiului (I) de forma $[IrXCO(PPh_3)_2]$. (X = Cl, Br, I).

Faptul că pentru toate combinaţiile menţionate este caracteristică proprietatea de a fixa oxigenul molecular, a condus la concluzia că reacţia de oxidare menţionată are loc prin intermediul unui aduct Ir—O_2, în care molecula de oxigen este puternic activată. Pe baza datelor existente s-a stabilit că oxidarea trifenil fosfinei în prezenţa combinaţiilor de iridiu(I) drept catalizatori, ar decurge prin coordinare atît a oxigenului cît şi a fosfinei, după cum indică schema:



Combinaţiile complexe ale iridiului(I), de tipul celor indicate mai sus $[IrXCO(PPh_3)_2]$ au fost folosite de asemenea drept catalizatori în reacţia de oxidare a stirenului:



Randamentul în diverşii produşi de oxidare (benzaldehidă, stiren-oxid sau acetofenonă) depinde de natura ligandului X. Astfel de exemplu, randamentul în acetofenonă creşte în ordinea I < Br < Cl. Efectele unor liganzi

ca $SnCl_3^-$ şi $-HgCl$ sînt încă şi mai evidente. Prezenţa ligandului $SnCl_3^-$ accelerează oxidarea stirenului conducînd la un randament mare în benzaldehidă şi stiren oxid. Reactivitatea, mai mare a combinaţiei respective este atribuită unui efect trans puternic al ligandului $SnCl_3^-$ care determină formarea intermediarului Ir-stiren-O_2. Rezultate asemănătoare au fost obţinute şi pentru ligandul HgCl, cu toate că acesta este mai puţin reactiv decît primul.

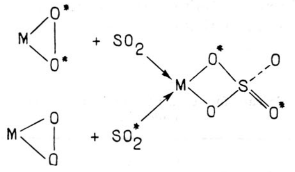
Dintre explicaţiile posibile pentru reactivitatea crescută a oxigenului coordinat, *J.S. Valentine* menţionează:

— oxigenul coordinat este în general diamagnetic ceea ce face ca reacţia cu substraturi diamagnetice pentru formarea unor produşi diamagnetici să nu fie împiedicată de cerinţele pentru conservarea spinului;

— metalul poate fixa oxigenul şi substratul în poziţii cis, contribuind prin aceasta la scăderea energiei de activare pentru oxidarea substratului;

— în cele mai multe cazuri, oxigenul coordinat este parţial redus, ceea ce determină o densitate de sarcină crescută şi în consecinţă activarea acestuia.

Cea de a doua interpretare presupune coordinarea substratului înaintea oxidării. Rezultatele obţinute în urma studiului efectuat asupra reacţiei de oxidare a dioxidului de sulf folosind oxigen marcat ($S^{18}O_2$ si $^{18}O_2$) sînt după cum indică şi reacţiile de mai jos o dovadă în acest sens.



Aceste rezultate au fost interpretate ca indicînd faptul că în timpul reacţiei un atom de oxigen al moleculei O_2 coordinate rămîne legat la metal, în timp ce al doilea nu. Acest lucru face disponibilă o poziţie de coordinaţie, *cis* faţă de primul atom de oxigen.

Cu toate acestea este posibil ca în alte sisteme să opereze mecanisme diferite. În unele cazuri, formarea produsului de reacţie cu substratul înaintea scindării legăturii metal—O este mult mai probabilă.

Deoarece datele existente asupra mecanismului acestor reacţii sînt încă limitate, factorii implicaţi în activarea prin coordinare a moleculei de oxigen nu pot fi încă stabiliţi.

Pe lîngă importanţa lor practică, studiul unor astfel de reacţii poate să conducă la concluzii interesante referitoate la problema deosebit de importantă a reactivităţii liganzilor coordinaţi în general.

6.3.2. COMBINAŢII COMPLEXE CONŢINÎND AZOT MOLECULAR CA LIGAND

Lucrări relativ recent efectuate, descriu o nouă clasă de combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale, anume combinaţii complexe care conţin azot molecular drept ligand.

Pe lîngă noutatea lor, importanţa acestor combinaţii reese şi din faptul că fixarea azotului de către aceste sisteme anorganice ar putea să reprezinte un proces asemănător conversiei biologice a azotului la amoniac. Acest lucru trebuie înţeles în sensul că astfel de combinaţii ar putea permite hidrogenarea catalitică omogenă a azotului în condiţii blînde (temperatură şi presiune ambiantă) pentru obţinerea amoniacului sau în general pentru transformarea chimică a azotului în alţi produşi de mare importanţă.

Este foarte probabil ca produşii intermediari care apar în procesul de fixare biologică a azotului să fie combinaţii complexe, care conţin molecula N_2 ca ligand. Pe formarea unor astfel de combinaţii este interpretată de asemenea chemisorbţia şi hidrogenarea azotului la suprafaţa metalelor.

Cele menţionate justifică interesul de care se bucură în momentul de faţă studiul combinaţiilor complexe conţinînd molecula N_2 ca ligand.

De la semnalarea în 1965, de către *Allen* şi *Senoff* a primei combinaţii complexe conţinînd azotul molecular ca ligand, $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$, au fost obţinute un număr relativ mare de astfel de combinaţii, dintre care unele se caracterizează printr-o stabilitate deosebită. Elementele pentru care s-a stabilit proprietatea de a funcţiona drept ioni metalici în astfel de combinaţii sînt acelea subliniate în tabelul 6.9.

Tabelul 6.9

Metalele care formează combinaţii complexe cu azot molecular*

Ti	<u>V</u>	<u>Cr</u>	Mn	Fe	Co	Ni	<u>Cu</u>
<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	Mo	<u>Tc</u>	Ru	Rh	<u>Pd</u>	Ag
<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	W	Re	Os	Ir	Pt	<u>Au</u>

* Elementele subliniate nu formează astfel de compuşi

După cum arată *Allen* şi colaboratorii, poziţia acestor elemente în sistemul periodic este importantă din mai multe puncte de vedere şi anume:

— regiunea în care sînt cuprinse aceste elemente coincide aproape cu regiunea de limită între acceptorii de *clasă a* şi *b*.

— pentru elementele menţionate este de asemenea foarte caracteristică proprietatea de a forma carbonili metalici, ceea ce poate fi interpretat ca

indicînd o asemănare în comportarea ca liganzi a celor două molecule izoelectronice N_2 şi CO;

— prezenţa fierului şi molibdenului printre elementele menţionate are o mare importanţă, în primul rînd datorită faptului că aceste elemente sînt considerate ca reprezentînd poziţii active în nitrogenaze şi în al doilea rînd datorită faptului că sînt folosite drept catalizatori în sinteza amoniacului.

În sfera de coordinare a unei astfel de combinaţii complexe, alături de molecula N_2, pot fi prezenţi atît liganzi *tari*, cum sînt aminele şi apa, cît şi liganzi *slabi* ca fosfine terţiare sau monoxidul de carbon.

Combinaţiile complexe conţinînd azot molecular ca ligand, caracterizate pînă în momentul de faţă aparţin următoarelor tipuri generale: $LnMN_2$, combinaţii cu o singură moleculă N_2; $LnM(N_2)_2$ combinaţii conţinînd două molecule N_2 şi combinaţii complexe binucleare de forma $M—N\equiv N—M$, în care azotul molecular funcţionează ca ligand în punte.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai reprezentative tipuri de combinaţii complexe conţinînd azot molecular ca ligand, după care vor fi discutate cele mai importante rezultate obţinute în elucidarea unor probleme ca:

— natura legăturii metal—N_2, şi

— reactivitatea azotului coordinat.

Tipuri de combinaţii. Dintre cele mai reprezentative tipuri de combinaţii complexe, care conţin molecula N_2 ca ligand, semnalate în literatura de specialitate pînă în momentul de faţă, pot fi menţionate în primul rînd o serie de combinaţii complexe *ale ruteniului*, care aparţin următoarelor tipuri generale. :

$[Ru(NH_3)_5N_2]X_2$ $\quad X = Cl, Br, I, BF_4, PF_6$

$[RuN_2Cl_2L_3]$ $\quad L = H_2O, NH_3, py,$ THF etc.

$[RuN_2(PPh_3)_3H_2]$

$[Ru\ en_2(N_2)_2]X_2$

$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5](BF_4)_4$

ale osmiului:

$[Os(NH_3)_5N_2]X_2$ $\quad X = Cl, Br, I, ClO_4, BF_4, BPh_4$

$[Os(NH_3)_4(N_2)_2]X_2$ $\quad X = Cl, Br, I$

ale fierului şi cobaltului:

$[FeN_2H_2L_3]$ $\quad L = PEtPh_2, PBuPh_2$

$[CoN_2HL_3]$ $\quad L = PPh_3, PEtPh_2, PEt_2Ph$

ale iridiului şi rodiului:

$[MClN_2(PPh_3)_2]$ $\quad M = Ir, Rh$

ale nichelului:

$N_2[Ni(P(C_6H_{11})_3)_2]_2$

ale molibdenului şi wolframului:

trans-$[M(N_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$ M = Mo, W

cis-$[M(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ M = Mo, W

ale reniului şi manganului:

$[ReClN_2(PMe_2Ph)_4]$

$(\pi-C_5H_5)M(CO)_2N_2$ M = Mn, Re

Foarte recent a fost semnalată sinteza şi caracterizarea unor combinaţii binare metal-azot ale nichelului şi paladiului de forma $Ni(N_2)_n$ respectiv $Pd(N_2)_m$ ($n = 1-4$; $m = 1-3$). Pe baza spectrelor ir şi Raman s-a stabilit că structura acestor combinaţii este asemănătoare aceleia a carbonililor analogi.

Combinaţiile complexe conţinînd azot molecular ca ligand pot fi obţinute fie prin fixarea directă a azotului la o combinaţie complexă, fie prin reacţia combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale cu substanţe ca hidrazina, azide, amoniac etc. care prin descompunere pot genera azot.

Fără îndoială că cea mai interesantă metodă pentru obţinerea acestor combinaţii rămîne aceea în care azotul molecular reacţionează direct cu substratul.

Această reacţie poate fi o simplă adiţie, de exemplu:

$$FeH_2(Ph_2EtP)_3 + N_2 = FeH_2(N_2)(Ph_2EtP)_3$$

deplasarea hidrogenului molecular coordinat:

$$CoH_3(Ph_3P)_3 + N_2 \rightleftharpoons CoHN_2(Ph_3P)_3 + H_2$$

sau deplasarea unei molecule de apă:

$$[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+} + N_2 \rightleftharpoons [Ru(NH_3)_5N_2]^{2+} + H_2O$$

$$[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+} + [Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+} \rightleftharpoons [\{Ru(NH_3)_5\}_2N_2]^{4+} + H_2O$$

După cum se poate uşor observa în ultimul caz se obţin aît specii monomere cît şi dimere.

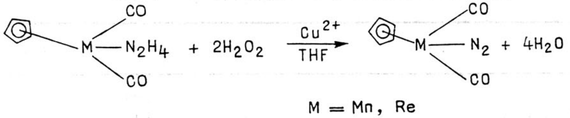
Altă metodă frecvent folosită pentru obţinerea combinaţiilor complexe de acest tip, se bazează pe reacţia unor acetilacetonaţi metalici cu azot molecular în prezenţa unei fosfine terţiare şi a unui alchil aluminiu. Dintre combinaţiile obţinute pe această cale pot fi menţionate;

$$[CoH(N_2)(PR_3)_3];\quad [CoN_2(PPh_3)_3];\quad N_2[Ni(P(C_6H_{11})_3)_2]_2;$$

$$trans\text{-}[Mo(N_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2].$$

Un număr mare de combinaţii ale ruteniului şi osmiului de forma $[M(NH_3)_5N_2]X_2$, au fost obţinute prin acţiunea hidrazinei asupra cloro- sau amino- complecşilor respectivi.

O reacţie interesantă constă în oxidarea hidrazinei coordinate:



Alte metode folosite pentru obţinerea acestor combinaţii se bazează pe reacţii ca:

$$trans\text{-}[MCl(CO)(PR_3)_2] + RCON_3 + EtOH \longrightarrow trans\text{-}[MClN_2(PR_3)_2] + RCONHCO_2Et \quad (M = Ir, Rh)$$

sau:

$$[Os(NH_3)_5L]^{2+} + HNO_2 \longrightarrow cis\text{-}[Os(NH_3)_4N_2L]^{2+} + 2H_2O$$

Stabilitatea termică a combinaţiilor complexe conţinînd azot molecular ca ligand variază în limite relativ largi. Încercările făcute în sensul corelării acestei proprietăţi cu frecvenţa vibraţiei de valenţă $N \equiv N$ (ν_{N_2}) sau cu poziţia metalului în sistemul periodic au rămas fără rezultat. Singura corelaţie valabilă în acest sens, este aceea care stabileşte că o combinaţie complexă conţinînd două molecule N_2. se caracterizează printr-o stabilitate termică mai redusă, decît combinaţia analoagă conţinînd o singură moleculă de ligand N_2.

În ceea ce priveşte stabilitatea acestor combinaţii faţă de oxigenul atmosferic, se poate spune că nici una dintre acestea nu prezintă o stabilitate nelimitată în aceste condiţii. Cu toate acestea amino-combinţaiile de ruteniu şi osmiu, conţinînd azot molecular, sînt suficient de stabile în soluţie, pentru a permite efectuarea unor operaţii de laborator, fără precauţii speciale. Spre deosebire de acestea însă, combinaţiile complexe conţinînd ca liganzi fosfine trebuie să fie manipulate în absenţa oxigenului.

Natura legăturii metal—N_2. Informaţii asupra naturii legăturii metal—N_2 au fost obţinute din determinările structurale şi spectrale efectuate asupra unora dintre aceste combinaţii.

Pe baza acestor date se pot face aprecieri asupra:

— geometriei moleculei N_2, coordinate;

— lungimii legăturii $N \equiv N$;

— lungimii legăturii metal—N_2;

În tabelul 6.10, sînt prezentaţi parametrii moleculari obţinuţi în urma determinărilor structurale efectuate asupra unor combinaţii complexe conţinînd azot molecular.

Tabelul 6.10

Parametrii moleculari ai unor combinaţii complexe conţinînd azot.

Combinaţie	$M-N_2$, Å	$N\equiv N$, Å	∢MNN, grade
N_2, gaz		1,09758(10)	
$[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$	2,10(1)	1,12(9)	180
$[CoH(N_2)(PPh_3)_3]\cdot Et_2O$	1,80(4)	1,16(4)	175(4)
$[CoH(N_2)(PPh_3)_3]$ (a)	1,784(13)	1,101(12)	178(2)
(b)	1,892(12)	1,123(13)	178(1)
$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5](BF_4)_4\cdot 2H_2O$	1,928(6)	1,124	178,3(5)
$[Ru(N_3)(N_2)(en)_2]PF_6$	1,894(9)	1,106(11)	179,3(9)
$[ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4]$	1,966(21)	1,055(30)	177(1)
$[((C_6H_{11})_3P)_2Ni(N_2)Ni((C_6H_{11})_3P)_2]$	1,77	1,12	178,2
	1,79		178,3
trans$-[Mo(N_2)_2$*(diphos)*$_2]$	2,01(1)	1,10(2)	171,8(1.1)
$CH_3N=NCH_3$	1,47(6)	1,24(5)	110(10)

Din examinarea acestor date se desprind următoarele concluzii

— în toate combinaţiile studiate, fragmentul M—N—N are o structură lineară, asemănătoare monoxidului de carbon, coordinat terminal;

— cu excepţia combinaţiei de reniu, pentru toate celelalte combinaţii, lungimea legăturii N—N, a ligandului N_2, este ceva mai mare decît aceea observată în molecula liberă, dar mult mai mică decît distanţa interatomică N—N, în azocombinaţii;

— lungimea legăturii metal—N(N_2) este în general mai mică decît aceea a unei legături simple M—N, dar mai mare decît aceea a unei legături duble M═N.

Pe baza acestor date se poate admite că în combinaţiile considerate legătura N—N, este foarte aproape de o legătură triplă, iar legătura M—N(N_2) are un oarecare caracter de legătură multiplă.

Datele structurale obţinute pentru combinaţia dinucleară $[\{Ru(NH_3)_5\}_2N_2]BF_4$ conduc la concluzia că fragmentul Ru—N—N—Ru, are o structură lineară, iar caracterul de legătură multiplă al legăturii M—N_2, deşi mai mic decît în combinaţiile mononucleare, rămîne totuşi important.

O altă metodă care s-a dovedit deosebit de utilă în studiul acestor combinaţii complexe, este spectroscopia IR. Important din acest punct de vedere este domeniul în care absorbţia este atribuită vibraţiei de valenţă N≡N (ν_{N_2}), care în molecula liberă apare la 2330 cm^{-1}.

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 6.11, care indică frecvenţele vibraţiei de valenţă N≡N pentru o serie de combinaţii complexe, se ajunge la concluzia că efectul coordinării constă în deplasarea acestei frecvenţe spre numere de undă mai mici (1920—2220 cm^{-1}) faţă de molecula liberă.

Dacă se compară domeniul în care absorbţia este atribuită vibraţiei de valenţă N≡N (∂_{NN}) pentru molecula N_2 coordinată (1920—2200 cm^{-1})şi pentru molecula N_2 liberă (2 330 cm^{-1}), cu domeniul în care absorbţia este atribuită vibraţiei de valenţă N=N ($\partial_{N=N}$) în azocombinaţii (1 400—1 600 cm^{-1}) se poate aprecia că în molecula N_2 coordinată, legătura N—N este foarte aproape de o triplă legătură.

Tabelul 6.11

Frecvenţa vibraţiei pe valenţă $\upsilon_{N\equiv N}$ pentru o serie de combinaţii complexe

Combinaţia	$\upsilon_{NN} cm^{-1}$
cis[$Mo(N_2)_2(difos)_2$]	1970, 2020
cis[$W(N_2)_2(PhMe_2P)_4$]	1931, 1998
trans[$W(N_2)_2(difos)_2$]	1953
[$ReX(N_2)_2(difos)_2$]	1980
[$ReX(N_2)_2(PhMe_2P)_4$]	1920—1925
[$FeH_2(N_2)(Ph_2EtP)_3$]	2060
[$Ru(NH_3)_5N_2$]$^{2+}$	2105—2167
[$Ru(NH_3)_4(N_2)_2$]Br_2	2220—2185
[Ru $en_2(N_2)_2$]$(BPh_4)_2$	2220—2190
[$Os(NH_3)_5N_2$]x_2	2010—2060
[$Os(NH_3)_4(N_2)_2$]Cl_2	2175, 2120
[$CoH(N_2)(Ph_3P)_3$]	2100—2085
[$RhCl(N_2)(Ph_3P)_2$]	2152
[$IrX(N_2)(Ph_3P)_2$]	2105—2113

Dacă în combinaţiile complexe, în care molecula N_2 funcţionează ca ligand în punte, unitatea M—N—N—M are o structură liniară ar fi de aşteptat să nu existe un mod de vibraţie NN, ir activ. Cationul [$\{Ru(NH_3)_5\}_2N_2$]$^{4+}$ nu prezintă absorbiţie în regiunea 1920— 2 220 cm^{-1}. Cu toate acestea, în spectrul de vibraţie al combinaţiei [$Ni(PR_3)_2$]$_2N_2$ apare o bandă de absorbţie la 2 028 cm^{-1}, ceea ce conduce la concluzia că determinarea structurii acestei combinaţii ar putea procura date interesante.

Intensitatea benzii de absorbţie atribuită vibraţiei de valenţă N≡N poate da de asemenea indicaţii asupra structurii fragmentului *M*—N_2. Pentru combinaţiile complexe cu o structură liniară a acestui fragment se poate prevedea o intensitate de absorbţie I(N≡N) mare, ca urmare a unei polarizări mari a legăturii N—N. În ipoteza unor compuşi π, de tipul $M-\overset{N}{\underset{N}{|||}}$, prin analogie cu compuşii π ai olefinelor şi acetilenelor simetrice, se prevede o valoare mică pentru intensitatea acestei absorbţii.

Valorile obţinute pentru intensităţile de absorbţie I(N≡N) ale combinaţiilor [$OsN_2(NH_3)_5$]X_2, [$RhN_2Cl(PPh_3)_2$], [$IrN_2Cl(PPh_3)_2$] şi [$FeH_2N_2(PPh_3)_3$] se încadrează în limitele caracteristice unei structuri liniare, comportare observată şi la metal-carbonili.

Este interesant de menţionat faptul că valorile intensităţii de absorbţie ale compuşilor pe care azotul molecular îi formează la suprafaţa unor metale ca paladiu, platină, nichel, sînt apropiate de cele menţionate mai sus.

Studiile efectuate în ultima perioadă asupra combinaţiilor complexe conţinînd molecula N_2 ca ligand, au fost orientate asupra particularităţilor electronice şi structurale ale legăturii metal—N_2. Din acest punct de vedere mult discutată a fost problema capacităţii π — *acceptoare* şi σ — *donoare a ligandului* N_2, *faţă de aceea a ligandului izoelectronic*, CO.

Cercetările efectuate în acest sens au condus la *concluzia că monoxidul de carbon, este un donor σ şi / sau acceptor π, apreciabil mai bun decît azotul molecular.*

Din examinarea diagramei orbitalelor moleculare pentru cele două sisteme de liganzi, N_2 respectiv CO, se ajunge la concluzia că orbitalele π acceptoare ale moleculei N_2 ($1\pi^*g$) au o energie mai mare decît orbitalele analoage ale monoxidului de carbon ($2\pi^*$), ceea ce este echivalent cu proprietăţi π— acceptoare mai reduse pentru molecula N_2. Pe de altă parte orbitala σ — donoare a moleculei $N_2(3\sigma g)$ este situată mai jos din punct de vedere energetic faţă de orbitala corespunzătoare a monoxidului de carbon ($5\ \sigma$), ceea ce este echivalent cu proprietăţi σ — donoare mai slabe pentru molecula N_2. Prin formarea orbitalelor moleculare ambele efecte sînt accentuate. Orbitalele $3\ \sigma\ g$ şi $1\ \pi^*\ g$ ale moleculei de azot sînt orientate în mod simetric faţă de cei doi atomi ai moleculei, în timp ce orbitalele $5\ \sigma$ respectiv $2\pi^*$ ale moleculei CO sînt distorsionate către atomul de carbon. În condiţiile în care această moleculă este coordinată prin intermediul carbonului, distorsiunea menţionată permite o acoperire mai bună între orbitalele ligandului şi orbitalele ionului metalic.

Dovezi în acelaşi sens au fost obţinute şi din studiul spectrelor *Mössbauer* înregistrate pentru o serie de combinaţii complexe de forma trans—$[FeHL(depe)_2]^+$ (unde L este o varietate de liganzi printre care şi N_2).

Parametrii Mössbauer obţinuţi pentru aceste combinaţii indică de asemenea că faţă de proprietatea σ—douoare, capacitatea π — acceptoare este cea mai importantă pentru combinaţia complexă în care L este azot molecular (N_2).

Informaţii interesante privind natura interacţiei metal—N_2 s-au obţinut de asemenea din analiza populării legăturilor metal-N_2 şi N—N. Rezultatele obţinute pe această cale au condus la concluzia că în legătura metal—N_2 contribuţia componentei π este mai mare decît aceea a componentei σ, iar în legătura N—N, pentru molecula coordinată, contribuţia componentei σ nu se deosebeşte sensibil de aceea din molecula liberă.

Pe lîngă dovezile experimentale menţionate deja, în sprijinul acestei scheme de interacţie pot fi aduse şi alte date.

Astfel din compararea potenţialelor de semiundă pentru oxidarea combinaţiilor $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ (—0.25 V) respectiv $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ (+0,72 V) se ajunge la concluzia că prezenţa azotului molecular în sfera de coordinare conduce la stabilizarea aminelor de ruteniu divalent. De asemenea, benzile de absorbţie atribuite vibraţiei de valenţă N—H, observate în spectrul combinaţiei $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ sînt mult mai asemănătoare acelor caracteristice unei amine a ruteniului (III) decît unei amine a ruteniului (II).

Cu toate acestea prin nici una din determinările efectuate nu este posibil să se separe complet efectele σ de cele π.

Pe baza datelor structurale şi spectrale existente se ajunge la concluzia că legătura metal tranziţional—N_2 poate fi descrisă ca implicînd un transfer de sarcină de la orbitalele $3\sigma\ g$ ale moleculei de azot la metal şi un transfer de la orbitalele d ocupate ale metalului la orbitalele $1\ \pi^*\ g$ vacante ale moleculei N_2

Acest model de legătură, reprezentat schematic în fig. 6.17 este formal analog celui folosit pentru descrierea legăturii metal—CO.

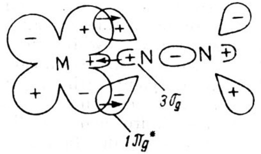


Fig. 6.17. Reprezentarea schematică a modelului de legătură metal-N_2.

Reactivitatea azotului coordinat. Studiile efectuate în sensul elucidării mecanismului care stă la baza conversiei biologice a azotului molecular, au condus la concluzia că în acest proces două etape par să fie importante şi anume absorbţia şi *activarea* azotului molecular şi reducerea azotului activat.

Pentru sistemele de tipul combinaţiilor complexe, cele două etape pot fi reprezentate prin coordinarea moleculei N_2 şi scindarea ulterioară a legăturii $N{\equiv}N$ prin intermediul hidrogenului molecular:

$$M + N_2 \rightleftharpoons M - N_2$$

$$M - N_2 \xrightarrow{H_2} \left(M \cdots \overset{H-\,-H}{N{\equiv}N}\right) \longrightarrow M + 2(NH)$$

Prima etapă, coordinarea azotului molecular la un metal tranziţional a fost realizată, a doua etapă însă nu a fost încă realizată pentru combinaţiile complexe de acest tip. Această ultimă etapă a fost realizată de sistemele complexe binare indicate de Volpin.

Studiile efectuate asupra comportării combinaţiilor complexe conţinînd azot molecular ca ligand faţă de o serie de agenţi reducători, au condus la concluzia că azotul coordinat nu poate fi redus la amoniac.

Acest lucru a fost interpretat în sensul că *prin coordinare s-a realizat* o activare insuficientă *a moleculei* N_2, *care rămîne încă foarte inertă.*

6.3.3. COMBINAŢII COMPLEXE ALE METALELOR TRANZIŢIONALE CU HIDROGEN

Primele combinaţii conţinînd ionul hidrură ca ligand semnalate în literatura de specialitate sînt carbonil-hidrurile $H_2Fe(CO)_4$ şi $HCo(CO)_4$, substanţe volatile foarte nestabile relatate de *Hieber* în anul 1930.

Existenţa unei clase de combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale, conţinînd o legătură metal-hidrogen a fost recunoscută după descoperirea în anul 1955 a combinaţiei $HRe(C_5H_5)_2$ urmată de aceea a combinaţiei *trans*—$[PtHCl(PEt_3)_2]$ (în anul 1957) relativ stabilă.

De la semnalarea primelor combinaţii conţinînd ionul hidură ca ligand, au fost obţinute un număr relativ mare de astfel de combinaţii, dintre care unele se caracterizează printr-o stabilitate deosebită.

Interesul de care se bucură în momentul de faţă, chimia hidurilor complexe ale metalelor tranziţionale, rezultă din faptul că aceste combinaţii reprezintă analogi stabili susceptibili de o examinare directă ai intermediarilor dintr-o serie de reacţii catalitice. Datorită acestui fapt studiul proprietăţilor acestor combinaţii, a permis înţelegerea proprietăţilor intermediarilor respectivi şi a contribuit într-o mare măsură la elucidarea mecanismului reacţiilor de hidrogenare catalitică.

Aşa se explică faptul că, deşi proprietatea unor combinaţii complexe ale metalelor tranziţionale, de a funcţiona drept catalizatori în procese de hidrogenare omogenă a fost observată relativ de multă vreme, mecanismul acestor reacţii a fost elucidat în mai mare detaliu numai după ce s-a acceptat faptul că ionul hidrură poate funcţiona ca ligand.

Cercetările efectuate în acest domeniu, în ultima perioadă, au fost orientate în special în sensul elucidării interacţiei metal tranziţional-hidrogen, al structurii molculare ca şi al stereochimiei hidrurilor metalelor tranzţionale.

În cele ce urmează vor fi menţionate cîteva dintre cele mai reprezentative tipuri de combinaţii complexe, conţinînd ionul hidrură ca ligand, după care vor fi prezentate rezultatele obţinute în elucidarea unor probleme cum sînt: particularităţile ionului hidură ca ligand, şi metodele folosite în studiul acestor combinaţii.

Tipuri de combinaţii. Dintre elementele pentru care s-a stabilit propietatea de a funcţiona ca ioni metalici centrali în aceste combinaţii pot fi menţionate: titanul, vanadiul, tantalul, cromul, molibdenul, wolframul, manganul, tehneţiul, reniul şi în special elementele din grupa VIII-a, care formează cele mai numeroase combinaţiii de acest tip.

După cum se va arăta şi în cele ce urmează, majoritatea combinaţiilor care vor fi menţionate, conţin pe lîngă ionul hidrură liganzi ca fosfine sau arsine terţiare şi monoxid de carbon, care stabilizează într-o măsură mare legătura metal—H.

Dintre combinaţiile complexe ale elementelor din grupa VIII-a care conţin ionul hidrură ca ligand pot fi menţionate în primul rînd acelea aparţinînd următoarelor tipuri generale.

$M\mathrm{HX(P{-}P)_2}$	M=Fe, Ru, Os X=*ligand anionic monovalent*
	$\mathrm{P{-}P} = \mathrm{C_2H_4(PR_2)_2}$; R = Me, Et, Ph.
	$\mathrm{CH_2(PPh_2)_2}$
$M\mathrm{H}X\mathrm{(CO)L_3}$	M = Ru, Os; X = Cl, Br; L = $\mathrm{PPh_3}$, $\mathrm{AsPh_3}$, etc.
$\mathrm{IrHCl_2(PPh_3)_3}$	
$\mathrm{IrH_3(PPh_3)_3}$	
$\mathrm{RhH(CO)(PPh_3)_3}$	
$M\mathrm{H(CO)(PPh_3)_3}$	M = Rh, Ir
$[M\mathrm{H}X(MR_3)_2]$	M = Ni, Pd, Pt. X = *ligand anionic monovalent*
	M = P, As, R = *alchil, aril*

ca şi o serie de carbonil-hidruri de forma

$H_2M(CO)_4$ $M = Fe, Ru, Os$

$HM(CO)_4$ $M = Co, Rh, Ir$

Dintre hidrurile complexe ale celorlalte metale tranziţionale pot fi menţionate în primul rînd o serie de carbonil-hidruri de forma:

$HM(CO)_5$ $M = Mn, Tc, Re$

$HV(CO)_6$

$HM(CO)_5$ $M = Cr, W$

ca şi derivaţi substituiţi prin fosfine terţiare sau trifluorură de fosfor de forma:

$HV(CO)_5(PPh_3)$

$HM(CO)_4(PPh_3)$ $M = Mn, Re$

$HM(PF_3)_5$ $M = Re, Mn$

respectiv π — ciclopentadienil hidruri de forma:

$\pi - C_5H_5M(CO)_3H$ $M = Cr, Mo, W$

$(\pi - C_5H_5)_2MH_2$ $M = Mo, W$

$(\pi - C_5H_5)_2ReH$

Pot fi deasemenea menţionate o serie de specii dinucleare de forma:

$[HM_2(CO)_{10}]^-$ $M = Cr, Mo, W$

Aceste combinaţii pot fi obţinute prin mai multe metode generale, pe care *Kolsz* şi *Saillant* le clasifică în următoarele categorii:

— reacţii cu hidrogen molecular (hidrogenare directă);
— reacţia complecşilor metalici cu hidruri saline şi complexe;
— transferul hidrogenului de la solvent sau o grupare coordinată;
— hidroliza complecşilor metalici;
— protonarea;
— adiţia oxidativă a hidracizilor la combinaţii complexe.

În cele ce urmează vor fi ilustrate prin cîteva exemple unele dintre cele mai reprezentative metode de obţinere.

Hidrogenarea directă ca metodă de obţinere a hidrurilor complexe se poate realiza în mai multe moduri. Hidrogenul elementar poate acţiona asupra metalului sau a unei săruri a acestuia în prezenţa unui ligand convenabil în anumite condiţii de temperatură şi presiune, de exemplu:

$$Co + CO + H_2(250\ atm) \xrightarrow{180°C} HCo(CO)_4$$

$$CoI_2 + Cu + H_2(100\ atm) + PF_3\ (250\ atm) \xrightarrow{170°C} HCo(PF_3)_3$$

(cuprul are rolul unui acceptor de halogen)

Hidrogenul poate acţiona de asemenea asupra metal-carbonililor

$$Os(CO)_5 + H_2 \xrightarrow{180 atm,\ 170°C} H_2Os(CO)_4$$

$$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \longrightarrow 2\ HMn(CO)_5$$

Prima reacţie reprezintă de fapt deplasarea unui ligand monoxid de carbon iar a doua hidrogenoliza unei legături metal-metal. Din această ultimă categorie poate fi menţionată deasemenea reacţia de hidrogenoliză a derivaţiilor alchil metalici, de exemplu:

$$trans\text{—}Pt(GePh_3)_2(PEt_3)_2 + H_2 \longrightarrow HPt(GePh_3)(PEt_3)_2 + Ph_3GeH$$

O altă variantă de hidrogenare directă este adiţia hidrogenului molecular la specii coordinativ nesaturate, de exemplu:

$$HIr(CO)(PPh_3)_2 + H_2 \rightleftharpoons H_3Ir(CO)(PPh_3)_2$$

Din cea de a doua categorie de metode poate fi menţionată, obţinerea unor anioni ai carbonil-hidrurilor prin reducerea metal carbonililor respectivi cu hidruri complexe, de exemplu:

$$M(CO)_6 + NaBH_4 \longrightarrow NaHM_2(CO)_{10} \quad (M = Cr,\ Mo,\ W)$$

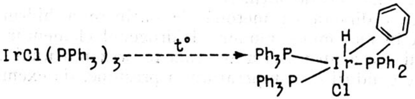
ca şi reacţia de obţinere a hidrurii de iridiu

$$mer\text{—}IrCl_3(AsEt_2Ph)_3 + LiAlH_4 \xrightarrow{THF} fac\text{—}H_3Ir(AsEt_2Ph)_3$$

Din categoria metodelor bazate pe transfer de hidrogen de la solvent sau o grupare coordinată, reacţia complecşilor metalici cu alcool în mediu bazic continuă să fie întrebuinţată în sinteza hidrurilor metalice şi a carbonil-hidrurilor.

$$cis\text{—}PtCl_2(PEt_3)_2 + C_2H_5OH + KOH \longrightarrow trans\text{—}PtHCl(PEt_3)_2 + $$
$$+ CH_3CHO + KCl + H_2O$$

Sînt semnalate de asemenea multe exemple în care gruparea fenil a unui ligand fosfină terţiară, se adiţionează la ionul metalic conducînd la o legătură M—H, după cum indică reacţia:



Adiţia oxidativă a hidracizilor constitue deasemenea o metodă folosită pentru obţinerea hidrurilor metalice:

$$IrCl(CO)(PPh_3)_2 + HCl \longrightarrow IrHCl_2(CO)(PPh_3)_2$$

În reacţiile de protonare sursa de proton poate fi soluţia apoasă a unui acid mineral sau chiar apa, după cum indică reacţiile de mai jos:

$$Fe(CO_5) + H^+ \longrightarrow [FeH(CO)_5]^+$$

$$Na_2Fe(CO)_4 + H_2O \longrightarrow Na[FeH(CO)_4]$$

Proprietăţile combinaţiilor complexe conţinînd ligandul hidrură. Stabilitatea şi reactivitatea hidrurilor complexe al metalelor tranziţionale variază în limite relativ largi. Astfel carbonil hidrura $CoH(CO)_4$ începe să se descompună sub −20°C, şi este oxidată de oxigenul atmosferic, în timp ce combinaţia *trans*−$[PtHCl(PEt_3)_2]$ poate fi distilată la 130°C, fără descompunere şi este stabilă faţă de aer şi umiditate. Dintre factorii care pot contribui la stabilitatea hidrurilor complexe pot fi menţionaţi natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare şi natura ionului metalic.

Deşi datele cantitative sînt limitate, informaţiile existente referitoare la stabilitatea hidrurilor complexe, conduc la concluzia că factorul determinant în acest sens, pare să fie energia de separare între nivelele *d* neliante ocupate şi nivelele antiliante libere, adică energia de stabilizare a cîmpului cristalin.

Pentru a realiza stabilitatea necesară unei astfel de combinaţii energia de separare trebuie să fie mai mare decît o anumită valoare critică. Se ajunge la concluzia că liganzii, care dau cele mai stabile combinaţii de acest gen, sînt aceia care determină împerecherea spinilor, adică liganzi care determină un cîmp puternic cum sînt: $C_5H_5^-$, CO, NO, PR_3, adică liganzi care stabilizează stările de oxidare joase ale metalilor.

În interiorul unei grupe stabilitatea termică a hidrurilor complexe creşte de obiceiu cu numărul atomic al ionului metalic. Prin această comportare hidrurile complexe ale metalelor tranziţionale se deosebesc de hidrurile elementelor netranziţionale a căror stabilitate descreşte în interiorul grupei cu numărul atomic.

Din această cauză în combinaţiile complexe în care ionul metalic central este un element din prima serie, numai liganzii care crează un cîmp puternic pot stabiliza legătura metal-hidrogen. Spre deosebire de acestea, în combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale mai grele, pentru care energiile de separare sînt considerabil mai mari, stabilizarea combinaţiilor de acest tip poate fi realizată cu liganzi care produc un cîmp de tărie moderată.

Natura ligandului hidrură. Ca ligand în combinaţiile complexe ale metalelor tranziţionale, ionul hidrură se caracterizează printr-o comportare asemănătoare liganzilor de cîmp foarte puternic. Date cantitative asupra cîmpului creat de acest ligand sînt dificil de obţinut, datorită faptului că benzile atribuite tranziţiilor d−d sînt deplasate în regiunea ultraviolet, fiind astfel acoperite de benzi puternice de transfer de sarcină.

Cu toate acestea, deplasările observate pentru benzile de absorţie ale acestor combinaţii faţă de combinaţii analoge, conţinînd alţi liganzi, de exemplu halogeni, conduc la concluzia că din acest punct de vedere ionul hidrură, se comportă foarte asemănător ionului CN^-, ligand anionic, care determină un cîmp cristalin puternic. Datorită acestui fapt în seria spectrochimică, ionul hidrură trebuie să fie alături de ionul CN^-.

Cu toate acestea studiile efectuate asupra unor amine de rodiu, indică o excepţie de la afirmaţia de mai sus, în sensul că hidrogenul pare un ligand destul de slab, dacă atribuirile spectrale sînt corecte.

Altă particularitate a ionului hidrură ca ligand, este un efect trans foarte mare, comparabil cu acela al liganzilor CO, PR_3, $SnCl_3^-$. Consecinţele acestui efect de labilizare asupra ligandului situat în poziţie trans, au fost puse în evidenţă, într-o serie de combinaţii complexe, prin uşurinţa cu care acesta este înlocuit de alţi liganzi anionici, ca şi prin modificările observate în frecvenţa vibraţiei de valenţă respectivă metal-ligand.

De foarte mare importanţă pentru interpretarea legăturii metal-hidrogen a fost determinarea structurii moleculare a combinaţiei $PtHBr[P(C_2H_5)_3]_2$, Rezultatele obţinute arată că cei trei atomi grei, un atom de brom şi doi atomi de fosfor, trans unul faţă de altul, ocupă trei din cele patru poziţii ale unui aranjament plan uşor distorsionat. Deşi nu se poate obţine o dovadă directă referitoare la poziţia hidrogenului, pare evident că acesta ocupă cea de a patra poziţie în configuraţia plană, deoarece altfel n-ar exista nici un motiv ca ceilalţi atomi donori să adpote configuraţia observată. În această combinaţie, hidrogenul ţine deci locul unui ligand anionic oarecare, de exemplu al unui halogen. Pe această cale s-a stabilit, de asemenea, că lungimea legăturii platină-brom este ceva mai mare decît aceea calculată din suma razelor covalente.

Combinaţiile complexe ale platinei divalente de tipul celei indicate, au momente de dipol relativ mari pentru o configuraţie trans. Această separare de sarcină ar putea fi explicată în mod satisfăcător, admiţînd că halogenul în poziţie trans faţă de hidrogen are un caracter mult mai ionic, adică poartă o sarcină negativă mai mare decît are în mod obişnuit un astfel de ligand în combinaţiile complexe ale platinei.

La rîndul lui, acest lucru poate fi corelat cu lungimea legăturii Pt-halogen, observată în aceste combinaţii şi cu caracterul ionic mai pronunţat al halogenului trans faţă de hidrogen, care reiese din reacţiile de deplasare.

Datorită faptului că ionul hidrură este neobişnuit de mic, nu este surprinzător că metalele tranziţionale pot realiza numărul maxim de covalenţe în derivaţii lor hidrură, de exemplu:

$$WH_6(PMe_2\,Ph)_3 \text{ respectiv } K_2(ReH_9).$$

Printre metodele frecvent folosite în studiul combinaţiilor complexe conţinînd ionul hidrură ca ligand, atît în scopul stabilirii prezenţei acestuia cît şi a determinării stereochimiei lor, pot fi menţionate în primul rînd spectroscopia ir şi rmn.

Caracteristica spectrelor de vibraţie ale combinaţiilor complexe conţinînd legături metal-hidrogen terminal, este absorbţia atribuită vibraţiei de valenţă M—H (ν_{M-H}) care apare în domeniul 1700—2300 cm^{-1}, sub forma unei benzi de intensitate variabilă şi uneori uşor lărgită ($\Delta\nu_{1/2} \sim 10-30$ cm^{-1}).

Deoarece în această regiune poate să apară o absorbţie atribuită şi altor moduri de vibraţie se studiază în acest scop analogii deuteraţi.

Hidrogenul coordinat la un metal tranziţional prezintă o absorbţie de rezonanţă magnetică nucleară într-o regiune a spectrului aproape complet separată de rezonanţa hidrogenului în alte înconjurări chimice diamagnetice.

Datorită acestui fapt rezonanţa magnetică nucleară reprezintă singura metodă folosită în detectarea ionului hidrură. Mai mult decît atît pe această cale este posibil de a determina numărul ionilor hidrură prezenţi într-o combinaţie complexă şi echivalenţa sau neechivalenţa lor din punct de vedere chimic şi magnetic.

Atît deplasarea chimică cît şi cuplarea hidrogenului cu nuclee active din punct de vedere magnetic, prezente în combinaţia complexă sînt afectate de stereochimia acesteia. Astfel deplasarea chimică a hidrogenului este funcţie de natura ligandului situat în transfaţă de acesta şi mai exact funcţie de activitatea trans a ligandului respectiv.

Cuplarea hidrogenului cu alţi atomi de hidrogen, cu alte nuclee active din punct de vedere magnetic prezente în liganzi (^{31}P sau ^{13}C) şi cu diferiţi izotopi ai ionului metalic central, procură informaţii suplimentare foarte utile referitoare la stereochimia combinaţiei respective.

Cuplarea între atomii de hidrogen prezenţi în aceeaşi combinaţie complexă este mică, cuplarea hidrogenului cu fosforul ^{31}P (spin nuclear $^1/_2$, abundenţă naturală 100%) însă devine importantă şi poate fi folosită în atribuirea structurii combinaţiilor complexe plan-pătrate şi octaedrice. Astfel pentru hidrogenul cis faţă de ^{31}P cuplarea este observată în domeniul 5—30 Hz, în timp ce cuplarea hidrogenului trans faţă de ^{31}P apare în domeniul 60—180 Hz.

Din datele existente asupra hidrurilor complexe se ajunge la concluzia că ligandul hidrogen este coordinat la ionul metalic central printr-o legătură σ — covalentă formată prin suprapunerea orbitalei 1*s* cu o orbitală hibridă convenabilă a ionului metalic.

Soluţiile conţinînd hidruri ale metalelor tranziţionale pot avea o reacţie acidă, neutră sau alcalină. Marea majoritate însă par să formeze soluţii neutre.

Această comportare este atribuită foarte probabil faptului că polaritatea legăturii metal-hidrogen, variază într-un domeniu relativ larg de la $M^{+\delta}$—$H^{\delta-}$ la $M^{\delta-}$—$H^{\delta+}$. Polaritatea acestei legături depinde într-o măsură însemnată de natura celorlalţi liganzi prezenţi în sfera de coordinare a combinaţiei complexe.

6.3.4. CHELAŢI METALICI CONŢINÎND LIGANZI BIDENTAŢI CU ATOMI DONOR SULF

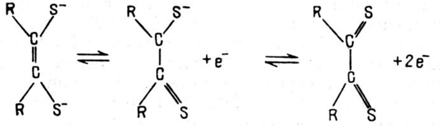
(Combinaţii complexe înrudite prin reacţii de transfer de electroni)

Prepararea în 1962 a combinaţiilor complexe plan-pătrate de cobalt şi nichel divalent, conţinînd ca ligand anionul maleonitrilditiolului (mnt), de forma $[M(mnt)_2]^{2-}$ ca şi a combinaţiei $Ni(S_2C_2Ph_2)_2$, a stimulat un interes considerabil în chimia coordinativă a combinaţiilor complexe cu liganzi

bidentaţi cu atomi donori, sulf. De atunci cercetările efectuate în scopul preparării şi caracterizării altor combinaţii complexe conţinînd astfel de liganzi, au cunoscut o dezvoltare considerabilă.

Interesul deosebit pe care îl prezintă combinaţiile complexe de acest tip constă în primul rînd în faptul că folosirea acestor liganzi a permis stabilizarea anumitor structuri moleculare. Astfel, datele structurale existente au pus în evidenţă prezenţa în această serie de combinaţii a trei modele structurale şi anume: o structură plan-pătrată, pentru o varietate mare de ioni metalici cu configuraţii electronice, foarte diferite în combinaţiile cu număr de coordinaţie patru; o structură neobişnuită de prismă trigonală, în combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie şase, ca şi o structură de dimer, reprezentată schematic ca $[M—S_4]_2$.

În al doilea rînd, sistemele care funcţionează drept liganzi în aceste combinaţii, prezintă multiple posibilităţi de coordinare şi anume: liganzi anionici, dimercapto, liganzi neutri ditiocetone sau compuşi intermediari, posibilităţi prezentate schematic astfel:



(Substituenţii R nu par să aibă vreo influenţă asupra acestei comportări.)

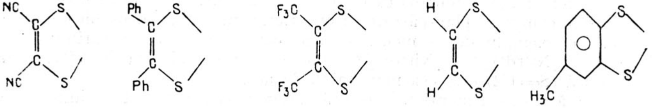
Această particularitate a sistemului de liganzi explică proprietatea deosebită a combinaţiilor complexe, respective de a participa uşor la reacţii reversibile de transfer de electroni, fără modificarea geometriei coordinaţiei.

Acest lucru a permis obţinerea unei varietăţi mari de combinaţii cu sarcină totală 0, —1, —2, pentru combinaţiile tetracoordinate, respectiv 0, —1, —2, —3, pentru combinaţiile hexacoordinate şi în consecinţă studierea unor combinaţii analoge ale unui metal în stări de oxidare formal diferite ale acestuia.

Lucrările efectuate în acest domeniu sînt pe de o parte lucrări de sinteză care au urmărit izolarea diverşilor membri ai seriilor de transfer de electroni, iar pe de altă parte lucrări care au avut ca scop caracterizarea acestor combinaţii prin cercetarea proprietăţilor lor magnetice şi încercări de elucidare a configuraţiei lor electronice.

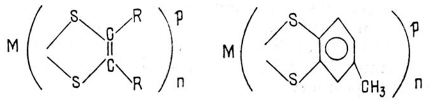
Datorită acestui fapt α-ditiocetonele şi derivaţii lor au devenit unii dintre cei mai interesanţi liganzi pentru chimia coordinativă modernă. În sisteme ca *RC* (=S)C(=S)*R*, tendinţa atomilor de sulf de a forma legături cu metalele este în mod unic combinată cu o afinitate mare a ligandului pentru electroni, ceea ce conduce la combinaţii complexe caracterizate prin multe proprietăţi fizice şi chimice neobişnuite şi neîntîlnite la alte sisteme.

Liganzii de la care s-au obținut astfel de combinații complexe, sînt în general α-ditiocetonele și liganzi bidentați înrudiți, derivați de la acestea, care aparțin următoarelor tipuri:



mnt $S_2C_2Ph_2$ $S_2C_2(CF_3)_2$ $S_2C_2H_2$ tdt

Combinațiile complexe pe care le formează acești liganzi, pot fi reprezentate prin următoarele formule generale:



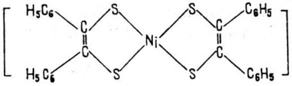
I

$R = CN, C_6H_5, CF_3, CH_3, H,$

$n = 2$; $p = 0, -1, -2$; M = Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Au, Rh, Ag,

$n = 3$; $p = 0, -1, -2, -3$; M = V, Cr, Mo, W, Re, Co,

Combinații complexe cu număr de coordinație patru. În 1962 *Schrauzer* și *Mayweg* au obținut primul membru al acestei clase noi de combinații complexe, anume $Ni(C_2S_2Ph_2)_2$, compus neutru diamagnetic reprezentat prin formula II:



II

Curînd după aceea, Gray și colaboratorii prepară și caracterizează un număr de combinații conținînd ca ligand dianionul maleonitrilditiolului, mnt, de formulă generală $[NBu_4]_2[M(mnt)_2]$ (M=Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn).

Obținerea relativ ușoară a acestor două combinații indică o stabilitate mare pentru ambele configurații electronice. Combinația de tipul II ca și specile înrudite permit obținerea prin reducere a mono- și dianionilor respectivi, în timp ce combinația $[Ni(S_4C_4(CN)_4]^{2-}$ și speciile înrudite pot fi oxidate la un monoanion sau la compusul neutru.

Studiile ulterior efectuate au condus la izolarea și caracterizarea altor serii de combinații cu același ligand. Astfel au fost obținute combinații cu formula generală $R_2M(mnt)_2$ conținînd ca ion central alte metale tranziționale ca și seria de combinații cu formula generală $R[M(mnt)_2]$.

În seria $[M(mnt)_2]^{2-}$ merită să fie menţionate în special două combinaţii şi anume $[Rh(mnt)_2]^{2-}$ şi $[Au(mnt)_2]^{2-}$ care sînt considerate primele exemple, bine definite, de combinaţii mononucleare ale rodiului şi aurului divalent.

Cu toluen 3,4-ditiol(tdt) ca ligand s-au obţinut, de asemenea, o serie de combinaţii complexe plan-pătrate cu proprietăţi magnetice deosebit de interesante. De exemplu de la nichel au fost caracterizate combinaţiile: $[Ni(tdt)_2]$, $[Ni(tdt)_2]^-$ şi $[Ni(tdt)_2]^{2-}$ dintre care combinaţia $Ni(tdt)_2$ paramagnetică ($S=1/2$) este cea mai stabilă la aer.

După cum s-a menţionat, o altă caracteristică deosebit de importantă a combinaţiilor complexe conţinînd astfel de liganzi este uşurinţa cu care acestea participă la reacţii de transfer de electroni. Aceste reacţii pot fi efectuate pe cale chimică sau electrochimică. Numeroasele cercetări efectuate au demonstrat în mod clar această proprietate pentru toate combinaţiile cu formula generală I (în care R=CN, CF_3, C_6H_5, H).

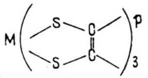
Prin astfel de reacţii s-au obţinut specii cu sarcina totală $p=0, -1, -2$,. În unele cazuri s-au obţinut speciile corespunzătoare tuturor valorilor lui p, în alte cazuri însă s-au obţinut numai unele din aceste specii.

Pentru sistemul $[Ni—S_4]^p$, au fost obţinute în majoritatea cazurilor, toate speciile ionice posibile.

Aceste specii au fost izolate sau detectate polarografic în diverşi solvenţi. Reacţiile de transfer de electroni la care participă aceste combinaţii sînt folosite pentru obţinerea diverşilor membri ai seriei.

O caracteristică a liganzilor bidentaţi cu atomi donori sulf, de tipul celor discutaţi, este stabilizarea configuraţiei plan pătrată pentru o varietate mare de ioni metalici şi configuraţii ale stării fundamentale. Pentru unii dintre aceşti ioni configuraţia plan-pătrată reprezintă o streochimie puţin obişnuită. Astfel, de exemplu, pentru ionii cobalt (II), această structură a fost relatată pentru un număr foarte redus de combinaţii complexe printre care poate fi menţionată combinaţia $[(C_4H_9)_4N]_2[Co(mnt)_2]$.

Combinaţii complexe cu număr de coordinaţie şase. Existenţa serilor de transfer de electroni la combinaţii complexe de forma generală $[M—S_6]^p$, este acum bine stabilită. Aceste combinaţii pot fi reprezentate prin formula:



Reacţiile de transfer de electroni efectuate pe cale chimică sau electrochimică au condus la specii ionice cu sarcina totală $p=0, -1, -2, -3$.

În funcţie de ionul metalic central şi radicalul R, în seria $[MS_6C_6R_6]$, au fost obţinute specii ca:

M = Cr, Mo, W; $R = CF_3$, C_6H_5; $p = -2, -1$, o.

M = V; R = CN; $p = -3, -2, -1$.

M = Re; $R = C_6H_5$; $p = -3, -2, -1, 0, +1$.

După cum se vede cel mai mare număr de membri s-a obţinut în seria $[ReS_6C_6(C_6H_5)_6]^p$.

Consideraţii asupra structurii moleculare. După cum se ştie, stabilirea configuraţiei octaedrice, pentru combinaţiile complexe hexacoordinate ale metalelor tranziţionale, a reprezentat una dintre marile realizări în domeniul stereochimiei în secolul al XIX. În diverse lucrări s-a accentuat apoi asupra faptului că o structură trigonal—prismatică sau hexagonal-plană nu poate reprezenta o structură corectă pentru combinaţiile complexe în care ionul central are numărul de coordinaţie şase.

Datorită acestui fapt stabilirea, prin metoda difracţiei de raze X, a unei aranjări aproape perfect trigonal-prismatice a celor şase atomi donori în jurul ionului metalic central în combinaţia $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$, prezintă un interes considerabil. Obţinerea acestei combinaţii a infirmat pentru prima dată ideea unei configuraţii octaedrice, pentru combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie şase. Mai mult, s-a dovedit curînd că această primă excepţie de la structura octaedrică, nu este singura.

Obţinerea şi caracterizarea combinaţiilor complexe hexacoordinate cu configuraţie trigonal-prismatică, conţinînd liganzi bidentaţi nesaturaţi, cu atomi donori sulf, a adus un aspect nou şi fundamental în chimia coordinativă a metalelor tranziţionale şi a deschis un domeniu nou de cercetare.

O structură trigonal-prismatică a fost sugerată pentru prima oară pentru unele combinaţii complexe ale cobaltului trivalent, cu liganzi bidentaţi conţinînd sulf, pe baza diferenţei observate între spectrele electronice ale acestor combinaţii şi acelea ale combinaţiilor cu structură octaedrică.

Pentru combinaţiile de tipurile indicate mai sus, geometria trigonal-prismatică a fost stabilită fie folosind metode directe ca determinări structurale cu raze X pe monocristale $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[Mo(S_2C_2H_2)_3]$ şi $[V(S_2C_2Ph_2)_3]$, fie folosind metode mai puţin directe.

Pe baza datelor structurale existente se pot face unele aprecieri asupra factorilor care par să contribuie la stabilizarea geometriei trigonal-prismatice.

Datele obţinute pentru combinaţiile $[V(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ şi $[Mo(S_2C_2H_2)_3]$ arată că dimensiunile medii ale prismei sînt uimitor de asemănătoare pentru toate aceste combinaţii.

Concluzia deosebit de importantă şi interesantă, care se desprinde din examinarea acestor trei structuri, este valoarea practic constantă în jur a 3,07 Å a mediei distanţei S—S interligand, independent de metalul central considerat.

Pentru cele trei combinaţii considerate această distanţă are valorile: 3,063 Å pentru combinaţia $[V(S_2C_2Ph_2)_3]$, 3,050 Å pentru $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$ şi 3,11 Å pentru $[Mo(S_2C_2H_2)_3]$.

Valoarea medie a distanţei S—S se găseşte în acelaşi domeniu, 3,05 — 3,11 Å, independent nu numai de natura ionului metalic central, ci şi de geometria coordinţiei, după cum s-a constatat din determinările structurale efectuate asupra diverselor combinaţii plan-pătrate, conţinînd liganzi de acelaşi tip.

Distanţa medie S—S observată este relativ mică pentru atomi nelegaţi ai liganzilor şi pare a indica prezenţa în aceste combinaţii a unor forţe de legătură între atomii donori (interligand) considerabil mai puternice, decît cele care apar în sistemele clasice (plane, tetraedrice sau octaedrice).

În felul acesta, legătura S—S devine un factor important în stabilizarea coordinaţiei trigonal-prismatice, iar constatarea că lungimea legăturilor Re—S şi Mo—S (2,325, respectiv 2,33 Å) nu este mult mai mare decît lungimea legăturii V—S, este interpretată ca o consecinţă a rolului acestei legături în structura considerată.

Este posibil, ca aceşti liganzi bidentaţi cu atomi donori sulf, care după cum s-a constatat, stabilizează configuraţia plan-pătrată, pentru un număr mare de ioni metalici centrali, cu structuri electronice neobişnuite, să stabilizeze — în combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie şase — structura trigonal prismatică, pentru o varietate tot atît de mare de ioni metalici.

Combinaţii complexe cu structură dimeră Comportarea magnetică anormală a unor combinaţii complexe de tipul $[M—S_4]^z$, a fost interpretată ca indicînd prezenţa unor interacţii interionice sau intermoleculare, cu formarea unor specii dimere, sau agregate mai mari.

Determinările structurale de raze X efectuate asupra combinaţiilor complexe:

$$[CoS_4C_4(CF_3)_4]_2$$

$$(n-Bu_4N)_2[Fe(mnt)_2]_2$$

$$(n-BuN)_2[Co(C_6Cl_4S_2)_2]_2$$

au procurat dovada definitivă a existenţei unităţii strcturale dimere în această serie de combinaţii.

Pe baza acestor date s-a stabilit că dimerul fiecăruia din speciile menţionate, are practic aceeaşi structură, reprezentată în figura 6.18. Formarea acestor dimeri, este interpretată în termenii unei interacţii între două unităţi $[M—S_4]$ monomere, aproape plane, situate paralel una faţă de alta, astfel încît atomul metalic al fiecărei unităţi plane este direct opus unui atom de sulf care aparţine celei de a doua unităţi plane. Dimerizarea apare astfel prin formarea a două legături M—S, ceeace permite realizarea unei configuraţii piramidă pătrată, pentru fiecare ion metalic.

Compararea lungimii legăturii Co—S, formată în urma dimerizării, pentru combinaţiile $[CoS_4C_4(CF_3)_4]_2$ şi $[Co(C_6Cl_4S_2)_2]_2^{2-}$ (2,382 respectiv 2,404 Å) cu lungimea legăturii simple Co—S (suma razelor 2,20 Å) conduce la concluzia că în ambele structuri dimere, legătura între unităţile plane este ceva mai slabă, decît aceea a unei legături simple Co—S.

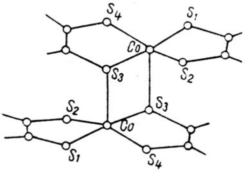


Fig. 6.18. Structura unităţii dimere $[Co-S_4]_2$, formată prin legarea unităţilor plane $[Co-S_4]$.

Pe de altă parte, distanţa Co—Co (comparată cu suma razelor pentru o legătură ipotetică simplă Co—Co) arătă că, în comparaţie cu interacţiile de legătură Co—S, interacţiile între ionii de cobalt sînt foarte slabe, practic neglijabile.

Deşi, datele structurale referitoare la combinaţiile complexe cu structură dimeră sînt destul de limitate, s-a ajuns la concluzia că factorul care pare să controleze măsura în care are loc dimerizarea în aceste sisteme este natura electronică a substituentului.

Relativ recent au fost descrise primele exemple de combinaţii complexe, de forma $[MS_4C_4H_4]$ (M = Pd, Pt) care prezintă o structură dimeră cu legături directe metal-metal.

Dimerizarea acestor combinaţii apare prin formarea unei legături M—M între două unităţi monomere plane $MS_4C_4H_4$.

Lungimile legăturilor Pd—Pd, respectiv Pt—Pt (2,76 Å respectiv 2,77 Å) sînt comparabile cu aceleea observate în reţeaua metalică şi sînt printre cele mai mici observate. Cei opt atomi de sulf ai dimerului formează un cub uşor distorsionat cu distanţa S—S între unităţile $MS_4C_4H_4$, ceva mai mică decît aceea observată în unităţile $MS_4C_4H_4$.

Deşi, numărul combinaţiilor complexe pentru care structura dimeră a fost confirmată de studii cu raze X este foarte limitat se poate totuşi vorbi despre posibilitatea unei generalizări a acestei structuri. Acest lucru este confirmat de izomorfismul combinaţiei $[FeS_4C_4(CF_3)_4]_2$ şi analogul de cobalt ca şi de relaţiile izostructurale existente între combinaţiile $[MS_4C_4(CF_3)_4]$ şi $[MS_4C_4Ph_4]$ (M = Fe, Co).

Holm şi colaboratorii stabilesc proprietatea combinaţiilor cu structură dimeră, de a participa la reacţii de transfer de electroni, în timpul cărora stereochimia se menţine neschimbată.

Prin această comportare, speciile dimere amintesc combinaţiile complexe cu structură plană şi trigonal-prismatică.

Autorii menţionaţi reuşesc să definească seria de transfer de electroni pentru combinaţiile dimere $[MC_4S_4(CF_3)_4]_2$ şi $[M(mnt)_2]_2$ (M = Co, Fe) şi să caracterizeze membrii individuali ai fiecărei serii.

Pe baza rezultatelor polarografice obţinute, ei stabilesc următoarea formulare generală a seriei de transfer de electroni, pentru speciile dimere:

$$2[M\text{—}S_4]^{2-} \rightleftharpoons [M\text{—}S_4]_2^{2-} \rightleftharpoons [M\text{—}S_4]_2^{-} \rightleftharpoons [M\text{—}S_4]_2^{0}$$

Consideraţii asupra structurii electronice. O problemă deosebit de importantă pe care o ridică combinaţiile complexe de tipul celor discutate, este aceea a determinării stării de oxidare a metalului central. Dacă lucrările efectuate asupra reacţiilor reversibile de transfer de electroni la care participă aceste combinaţii au pus în evidenţă specii cu sarcină totală diferită, originea stabilizării aparentă a stărilor de valenţă neobişnuită ale metalelor nu este încă clară. Elucidarea structurii electronice a acestor combinaţii, a devenit o problemă de primă importanţă mai ales după ce s-a stabilit structura lor trigonal-prismatică.

Pe baza unor stări de oxidări formale, convenţionale, sistemele $[M(S_2C_2R_2)_n]^p$ (n = 2,3) pot fi descrise, folosind două formulări limită. Una, în care metalului îi este atribuită o stare de oxidare înaltă, iar ligandului forma de dianion $[R_2C_2S_2]^{2-}$, a doua, în care metalului îi este atribuită o stare de oxidare joasă, iar ligandul este reprezentat ca moleculă neutră $R_2C_2S_2$. Nici una din aceste formulări limită însă nu poate să descrie în mod satisfăcător întreg domeniul de combinaţii obţinute în sistemele considerate.

Jörgensen încearcă o rezolvare a problemei referitoare la formularea diverselor specii ionice care apar în seriile combinaţiilor tetra — şi hexacoordinate conţinînd liganzi bidentaţi cu atomi donori sulf. În acest sens el consi-

deră că spre deosebire de anionii complecşi de forma $[M(S_2C_2R_2)_2]^{2-}$, care conţin cromoforii normali Ni(II)S_4, Pd(II)S_4 şi Pt(II)S_4, speciile oxidate $[M(S_2C_2R_2)_2]^-$, respectiv $[M(S_2C_2R_2)_2]$, pot fi descrise ca fiind formate din grupe de liganzi oxidate ca $[(S_2C_2R_2)_2]^{3-}$ şi $[(S_2C_2R_2)_2]^{2-}$ combinate, cu metalul central în stare divalentă.

6.3.5. COMBINAŢII COMPLEXE POLINUCLEARE CONŢINÎND LEGĂTURI METAL-METAL

Înainte de obţinerea şi caracterizarea combinaţiei $Mn_2(CO)_{10}$, s-a considerat puţin probabilă existenţa unor combinaţii binucleare stabile, care să conţină legătura metal-metal. De altfel, interpretarea iniţială a spectrului ir al acestei combinaţii nu prevedea existenţa unei astfel de legături.

Determinările structurale efectuate au stabilit în mod neechivoc că în molecula $Mn_2(CO)_{10}$, cele două unităţi $Mn(CO)_5$ sînt unite printr-o legătură *metal-metal*, fără nici o grupare carbonil în punte.

Cercetările efectuate în ultima perioadă au adus o serie de dovezi în sprijinul existenţei unei legături metal-metal într-o varietate relativ mare de combinaţii. S-a ajuns astfel la concluzia, că legăturile metal-metal, care pot să apară într-o serie de compuşi simpli ca oxizi, halogenuri, compuşi organometalici şi combinaţii complexe, sînt mult mai generale, decît se putea bănui.

Combinaţiile complexe ale metalelor traziţionale care conţin legături metal-metal, prezintă o importanţă generală deosebită ceea ce face ca aceste combinaţii să reprezinte un domeniu nou al chimiei anorganice.

În funcţie de tipul legăturii metal-metal, combinaţiile complexe polinucleare pot fi clasificate în următoarele categorii:

— combinaţii polinucleare, cu una sau mai multe legături covalente între atomi metalici cu aceeaşi configuraţie electronică, sau atomi metalici cu configuraţie electronică diferită;

— combinaţii polinucleare cu legături metal-metal de tip donor.

Dintre tipurile de combinaţii complexe cu legături metal-metal, cele mai numeroase sînt acelea în care se realizează o legătură covalentă.

În general, formarea legăturilor metal-metal stabile depinde de configuraţia electronică a ionului metalic central de starea lui de oxidare ca şi de natura liganzilor.

S-a stabilit că un metal capabil de a forma compuşi organometalici prin legături σ, este deasemenea capabil de a forma legături covalente cu alte metale.

Tendinţa de a forma legături metal-metal scade cu creşterea stării de oxidare a metalului şi depinde într-o măsură apreciabilă de poziţia acestuia în sistemul periodic. În general legăturile metal-metal sînt mai frecvente în combinaţiile elementelor din cea de a doua şi a treia serie tranziţională.

Chatt constată că un factor care poate contribui la realizarea unei legături σ stabile cu radicali de hidrocarburi ca şi la formarea unei legături metal-metal stabile, este prezenţa liganzilor care crează un cîmp puternic.

În astfel de sisteme, metalul capătă unele din proprietățile unui element cu caracter de nemetal în ceea ce privește capacitatea lui de a se lega covalent, devenind astfel capabil de a forma legături stabile metal-metal.

După cum s-a menționat, legături metal-metal se pot stabili între atomi metalici sau diferiți. În ultimul caz, atomii metalici diferiți pot fi un element dintr-o grupă principală și un metal tranzițional sau două metale tranziționale diferite.

Combinații complexe cu legături metal-metal între atomii aceluiaș metal. Combinațiile în care există legături covalente între atomi metalici identici sînt cunoscute de multă vreme. Cele mai frecvente sînt halogenurile de mercur și combinațiile în care se stabilesc legături între elementele grupei IV, de exemplu $Ph_3Pb—PbPh_3$. Formarea acestor combinații pare să nu fie limitată de starea de oxidare a ionului metalic. Astfel sînt bine cunoscute combinații în care elementele se găsesc în stare de oxidare zero de exemplu, Au_2, legătură *s—s*, în starea de oxidare I, de exemplu, Hg_2Cl_2, legături *sp—sp*, în starea de oxidare III, de exemplu, $Ph_3Pb—PbPh_3$, legături $sp^3—sp^3$. S-a constatat, în general, că cele mai stabile legături metal-metal *s—p* se stabilesc între metalele cu electronegativitate mare.

Astfel sînt cunoscute combinații ca Hg_2Cl_2, dar combinațiile analoage ale zincului și cadmiului sînt nestabile. De asemenea, s-a stabilit că aurul formează legături mai puternice decît cuprul sau argintul.

Spre deosebire de tipurile de legătură metal-metal menționate mai sus, legăturile la care participă orbitalele *d*, apar în mod frecvent în combinațiile în care metalul se găsește într-o stare de oxidare joasă sau negativă. Acest lucru poate fi ilustrat de următoarea serie izoelectronică ($d^7—d^7$) de combinații complexe polinucleare:

$[(CO)_5Cr(—I)Cr(—I)(CO)_5]^{2-}$ $[Cp(CO)_2Fe(I)—Fe(I)(CO)_2Cp]$

$(Cp = C_5H_5^-)$

$[(CO)_5Mn(O)—Mn(O)(CO)_5]$ $[(CN)_5Co(II)—Co(II)(CN)_5]^{6-}$

din care se vede că starea de oxidare cea mai înaltă este doi. Combinații complexe de acest tip, în care starea de oxidare a metalului să fie trei sînt foarte rare.

Deasemenea pentru configurația d^9 se constată că tendința de formare a dimerilor crește cînd se trece de-a-lungul seriei $Cu^{2+} \longrightarrow Ni^+ \longrightarrow Co^\circ \longrightarrow$ $\longrightarrow Fe^{-1}$. Cu excepția derivaților de la acizii carboxilici, cuprul divalent manifestă o tendință mică pentru formarea legăturilor metal-metal. Combinația $K_4[Ni_2(CN)_6]$ conținînd nichel monovalent este diamagnetică, datorită probabil formării unei legături Ni—Ni. Singurele combinații cunoscute ale cobaltului (O) și fierul (—1), anume $[Co_2(CO)_8]$ și $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ sînt dimeri diamagnetici.

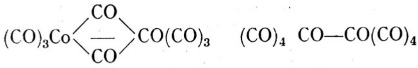
Pe lîngă combinațiile menționate, din aceeași categorie fac parte deasemenea o varietate mare de carbonili metalici ca și derivați ai acestora.

Astfel, de exemplu, combinațiile de forma generală $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Tc, Re) constau din două unități, cu structură piramidă pătrată, unite numai printr-o legătură *metal-metal*.

Sînt de asemenea cunoscuți un număr mare de carbonili metalici ai elementelor din grupa VIII. Dintre aceștia pot fi menționați $[Fe_3(CO)_{12}]$, $[Ru(CO)_4]_3$, $[Os(CO)_4]_3$ a căror structură moleculară poate fi descrisă ca un aranjament triunghiular de atomi metalici cu patru grupări carbonilii terminale, legate de fiecare.

Dintre combinațiile complexe ale cobaltului, rodiului și iridiului, care conțin legături metal-metal, merită să fie menționați carbonilii cu formula generală $[M(CO)_4]_2$ $M = Co$, Rh, Ir.

Combinația de cobalt există în două modificații. Structura modificației stabilă în stare solidă, reprezentată prin formula (*a*) conține două grupări carbonil în punte și o legătură Co—Co. În soluție însă, se stabilește un echilibru dependent de temperatură între această modificație și un izomer al acesteia reprezentat prin formula (*b*), care nu conține nici o grupare CO în punte.



(*a*) (*b*)

Dimerii $[M(CO)_4]_2$ de rodiu și iridiu sînt foarte asemănători, în comportarea lor chimică cu analogul de cobalt, deși aceștia există numai sub forma modificației (*b*).

În literatura de specialitate sînt semnalate de asemenea o serie de combinații complexe ale cobaltului (II), care au proprietatea de a exista în două modificații cu comportare magnetică diferită. Aceste modificații se găsesc între ele în raport monomer-dimer, specia dimeră conținînd o legătură Co—Co.

Pe lîngă ionul $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$, din această categorie mai pot fi menționate, $[Co_2(CNMe)_{10}]^{4+}$ și $[Co_2(CNPh)_8J_2]^{2+}$.

Combinații complexe cu legături metal-metal între metale tranziționale diferite. Din categoria combinațiilor în care legătura metal-metal se stabilește între metale cu configurații electronice diferite fac parte, și acelea în care unul dintre metale este aurul.

Astfel prin reacția între sarea de sodiu a anionului unui metal carbonil și combinația Ph_3PAuCl, au fost izolate următoarele combinații

$Ph_3PAu—Co(CO)_4$; $Ph_3PAu—Mn(CO)_5$;

$(Ph_3PAu)_2—Fe(CO)_4$; $Ph_3PAu—W(CO)_5Cp$;

Kasenally și colaboratorii descriu alte două serii de combinații polinucleare conținînd legătura Au—Mn, care aparțin următoarelor tipuri generale:

LAu—Mn$(CO)_5$ $L = (PhO)_3P$, $(p—MeOC_6H_4)_3P$, $(p—MeC_6H_4)_3P$; Ph_3As și Ph_3Sb

și $Ph_3PAu—Mn(CO)_4L'$ $L' = Ph_3P$, $(PhO)_3P$, Ph_3As și py

Cercetările întreprinse de autorii menționați au urmărit modificările în frecvența vibrației de valență C—O, în funcție de natura ligandului folosit,

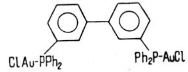
şi în felul acesta au încercat să stabilească, dacă schimbările în capacitatea de coordinare a ligandului afectează stabilitatea legăturii Au—Mn.

Aceste combinaţii sînt foarte stabile atît din punct de vedere termic cît şi faţă de oxidare şi hidroliză. Spectrele ir ale derivaţiilor substituiţi indică o configuraţie cis.

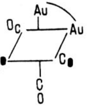
Obţinerea combinaţiei cis-$[Fe(AuPPh_3)_2(CO)_4]$, indică posibilitatea coordinării a doi atomi de aur la acelaşi ion metalic. Configuraţia cis a acestei combinaţii a fost stabilită pe baza asemănării frecvenţelor de deformare ale grupărilor carbonil, cu acelea observate pentru combinaţia cis-$[FeJ_2(CO)_4]$.

A fost semnalată obţinerea unei combinaţii complexe octaedrice, de aceaşi formă generală ca cea indicată mai sus, dar conţinînd un ligand de aur bidentat.

Modelele moleculare arată că după pierderea atomilor de clor, cei doi atomi de aur al ligandului de chelare indicat mai jos, sînt situaţi într-un mod convenabil pentru a ocupa poziţiile cis într-o combinaţie complexă octaedrică, cu condiţia ca legăturile fosfor—aur—metal să fie coliniare.



Produsul reacţie acestui ligand de chelare cu $H_2Fe(CO)_4$ este combinaţia reprezentată schematic mai jos:



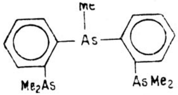
Frecvenţele vibraţiilor de valenţă, ale grupării carbonil observate în spectrul ir al acestei combinaţii sînt foarte asemănătoare cu acelea observate pentru combinaţia $[Fe(Au-PPh_3)_2(CO)_4]$, ceea ce indică o poziţie cis a atomilor de aur în această ultimă combinaţie.

Metoda folosită pentru obţinerea combinaţiilor cu legături aur-metal tranziţional a fost extinsă şi la obţinerea unor combinaţii cu legături cupru-metal respectiv argint-metal.

În acest scop au fost folosite combinaţiile complexe pe care le formează halogenurile acestor elemente cu liganzii tridentaţi:

$$CH_3—C(—CH_2—As(CH_3)_2)_3$$

(I)



(II)

Prin reacţia dintre combinaţia LCuBr (unde *L* este ligandul tridentat I), care conţine cuprul monovalent într-o înconjurare tetraedică, cu sarea de sodiu a pentacarbonilului de mangan. $NaMn(CO)_5$ se obţine combinaţia

LCuMn(CO)$_5$. Această combinaţie este diamagnetică şi stabilă la aer. Combinaţia analoagă de argint nu este suficient de stabilă pentru a fi caracterizată.

Cu cel de-al doilea ligand au fost caracterizate următoarele combinaţii complexe:

$$[(\text{triarsină})M]\text{—Mn(CO)}_5$$

$$[(\text{triarsină})M]_2\text{—Fe(CO)}_4$$

$$[\text{triarsină})M]\text{—Co(CO)}_4$$

$$M = \text{Cu, Ag}$$

Determinările structurale cu raze X efectuate asupra combinaţiei [$CH_3As(o—(CH_3)_2As(C_6H_4)_2$]Cu—Mn(CO)$_5$ indică prezenţa cuprului într-o înconjurare tetraedrică şi a manganului într-una octaedrică.

Din cele indicate mai sus se desprinde ideea că o alegere judicioasă a liganzilor coordinaţi la un ion metalic dat, care să confere acestuia electronegativitatea efectivă convenabilă ar putea permite prepararea unei varietăţi mari de astfel de compuşi.

A fost deasemenea preparată o serie de combinaţii polinucleare, conţinînd legături Hg—Rh, respectiv Hg—Ir, de formă generală:

$(Ph_2AsMe)_3X_2$Rh—HgY, unde X = Cl, Br; Y = F, Cl, Br, J sau CH_3COO

$(Ph_3P)_2$COClYIr—HgY $\quad$ Y = Cl, Br, J, AcO, CN, SCN

$(Ph_3P)_2COBr_2$Ir—HgBr

Aceste combinaţii au fost obţinute folosind reacţia dintre un derivat monohidrură de rodiu, respectiv iridiu şi o halogenură de mercur, de forma:

$$(Ph_2MeAs)_3Cl_2RhH + HgCl_2 \longrightarrow (Ph_2MeAs)_3Cl_2Rh\text{—}HgCl + HCl$$

respectiv:

$$cis\text{—}(Ph_3P)_2(CO)Cl_2IrH + HgCl_2 \longrightarrow cis(Ph_3P)_2(CO)Cl_2Ir\text{—}HgCl + HCl$$

Prin această metodă, ultima combinaţie a fost obţinută cu un randament scăzut (30%). Cu randament cantitativ însă acesta poate fi obţinută prin reacţia de *adiţie oxidativă*:

$$(Ph_3P)_2(CO)IrCl + HgCl_2 \text{ —— } (Ph_3P)_2(CO)Cl_2Ir\text{—}HgCl$$

Este interesant de menţionat faptul, că spre deosebire de combinaţia iridiului (I) (d^8) $(Ph_3P)_2$(CO)IrCl, care participă la reacţii de adiţie oxidativă cu clorură de mercur, combinaţiile analoge ale altor ioni d^8, situaţi în sistemul periodic în vecinătatea iridiului, anume Rh(I), Co(I), Os(I), Pt(II), sau Au(II) nu dau asemenea reacţii. Pe baza datelor de masă moleculară şi conductibilitate electrică s-a stabilit că toate combinaţiile de forma generală $(Ph_2AsMe)_3X_2$Rh—HgY sînt monomere, cu excepţia cianurii şi tiocianatului care sînt dimere. Datele spectrale indică prezenţa rodiului trivalent într-o înconjurare octaedrică.

Prin tratarea combinaţiei $[W(CO)_4dpy]$ cu clorură de mercur, reacţie care poate fi descrisă ca o eliminare oxidativă şi care reprezintă al treilea tip de reacţie pentru obţinerea legăturilor metal-metal, a fost obţinută combinaţia heptacoordinată $W(CO)_3dpy(HgCl)_2$ cu legături Hg—W.

Pe baza unei reacţii de *eliminare „oxidativă"*, asemănătoare şi anume:

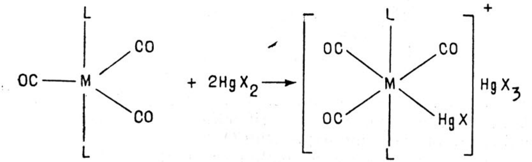
$$Fe(CO)_5 + 2HgCl_2 \longrightarrow Fe(CO)_4Hg \cdot HgCl_2 + COCl_2$$

au fost obţinute combinaţiile de forma $Fe(CO)_4Hg \cdot HgX_2 (X = Cl, Br, I)$. Pe baza spectrelor ir aceste combinaţii par să aparţină tipului general $[Fe(CO)_4L_2]$, unde L a fost limitat la halogeni (Cl, Br, I), amestecuri de halogeni (L_2 = I, Br) şi Ph_3P—Au.

Asemănarea observată în spectrele ir ale combinaţiilor $Fe(CO)_4(HgX)_2$, $Fe(CO)_4(Au—PPh_3)_2$ şi $Fe(CO)_4J_2$ în regiunea de absorbţie metal—carbonil permite atribuirea unei structuri octaedrice combinaţiei $Fe(CO)_4(HgX)_2$, cu dispoziţia cis a celor două grupări HgX.

În seria de combinaţii menţionate mai sus, gruparea HgX, asemănător grupării Ph_3P—Au, poate fi considerată ca un pseudohalogen.

Prin reacţia între combinaţiile de ruteniu (O) şi osmiu (O) de forma generală $M(CO)_3L_2$ ($L = PPh_3$) şi halogenuri de mercur:



au fost obţinute o serie de combinaţii polinucleare cu legături Ru—Hg şi Os—Hg, de tip cationic, ale ruteniului şi osmiului divalent. Spectrele ir ale acestor combinaţii sînt asemănătoare cu acelea ale altor derivaţi tricarbonil cationici, cu structură octaedircă.

Combinaţii complexe cu legături metal-metal de tip donor. Cercetările recent efectuate asupra chimiei combinaţiilor complexe ale clorurii de staniu cu săruri ale platinei divalente au condus la recunoaşterea combinaţiilor în care se formează o legătură covalentă de tip donor Sn $\longrightarrow$ Pt. Ionul complex $[Pt(SnCl_3)_5]^{3+}$ constituie un exemplu de combinaţie în care este prezentă o astfel de legătură metal—metal. Aceasta nu constituie propriu-zis un tip nou de legătură deoarece ligandul $SnCl_3^-$ poate fi privit ca izoelectronic cu grupările analoge ale elementelor din grupa V de tipul general R_3X.

Obţinerea combinaţiilor complexe conţinînd ca ligand specia $SnCl_3^-$ a prezentat în ultima vreme un interes considerabil, datorită faptului că multe sisteme de acest tip se caracterizează printr-o activitate catalitică deosebită.

În scopul elucidării activităţii catalitice a combinaţiilor complexe, conţinînd ca ligand gruparea $SnCl_3$ diverşi cercetători au examinat îndeaproape chimia acestor combinaţii.

Au fost astfel obţinute o serie de combinaţii conţinînd acest ligand, iar ca ion central, ioni din a doua şi a treia serie tranziţională cu configuraţie electronică d^6 şi d^8.

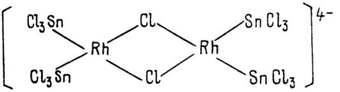
Este cunoscut de multă vreme faptul că anumite halogenuri ale metalelor platinice sau halogeno-complecşi ai acestor metale dau cu clorura de staniu (II) în soluţie apoasă sau în solvenţi ca etanolul sau acetatul de etil, specii intens colorate.

În nici unul din aceste studii însă, nu a fost complet caracterizat un compus bine definit.

Examinînd din acest punct de vedere sistemul $PtCl_2$—$SnCl_2$, Cramer şi colaboratorii au stabilit existenţa unor specii anionice şi au izolat cîteva combinaţii sub forma derivaţilor cu trifenifosfină. Dintre acestea pot fi menţionate combinaţiile $[(C_6H_5)_3PCH_3]_3[Pt(SnCl_3)_5]$, $[(C_6H_5)_3PCH_3]_2[PtCl_2(SnCl_3)_2]$, $[(C_6H_5)_3P]_2[Pt(SnCl_3)_2]$ şi $[(C_6H_5)_3P]_2[PtCl(SnCl_3)]$.

Studiile efectuate asupra sistemului $RhCl_3$—$SnCl_2$ au condus la izolarea combinaţiei $[(CH_3)_4N]_4[Rh_2Sn_4Cl_{14}]$ de culoare galben-oranj.

Ionul $[Rh_2Sn_4Cl_{14}]^{4-}$ poate fi descris ca o combinaţie a rodiului monovalent, cu structură plan-pătrată, în care fiecare grupare $SnCl_3$ funcţionează ca un liganddonor folosind perechea neparticipantă, anume:



Această formulare este sprijinită de faptul că gruparea $SnCl_3^-$ poate fi înlocuită direct cu liganzi ca piridina, trifenilfosfina şi monooxidul de carbon. În ultimul caz se obţine combinaţia $[Rh(CO)_2Cl]_2$.

Johnson a preparat seria de combinaţii $[(C_6H_5)_3P]_3$ $MSnCl_3$, unde M = Cu, Ag, Au. Una din cele mai interesante caracteristici ale acestei serii este izolarea unei combinaţii tetracoordinate a aurului monovalent.

Realizarea în aceste sisteme, a coordinării maxime se explică probabil prin formarea legăturii d_π—d_π între metalul central, fosfor şi staniu, care împiedică o concentrare de densitate electronică la metal.

În toate aceste combinaţii, gruparea $SnCl_3^-$ acţionează ca un ligand σ-donor slab şi manifestă efect trans puternic ca rezultat al capacităţii ei de a forma legături d_π—d_π cu atomul metalic central.

Datele existente, asupra combinaţiilor complexe conţinînd ionul $SnCl_3^-$, permit caracterizarea acestuia ca ligand cu proprietăţi σ-donoare slabe şi π-acceptoare puternice. Proprietăţile acceptoare ale ligandului $SnCl_3^-$ sînt comparabile cu acelea ale ionilor CN^- şi NCS^-, liganzi π-acceptori puternici.

Modificările observate în frecvenţa vibraţiei de valenţă Pt—H, în spectrul combinaţiei trans-$[(C_2H_5)_3P]_2[PtHSnCl_3]$, indică o trans-activitate relativ mare pentru acest ion. Această comportare a fost atribuită formării unor legături d_π—d_π puternice.

Pe lîngă gruparea $SnCl_3^-$ proprietatea de a funcţiona ca ligand a fost stabilită şi pentru ionul $GeCl_3^-$. Prima combinaţie complexă izolată, conţinînd acest ligand este $Cl_3GeMn(CO)_5$.

A fost apoi preparată o serie de combinaţii complexe conţinînd ligandul $GeCl_3^-$, din care pot fi menţionate:

$$[(CH_3)_4N]_2[HPt(GeCl_3)_5]$$

$$[(C_6H_5)_4P]_2[Cl_3Pt[(GeCl_3)_3]$$

$$[(C_6H_5)_4P]_2[Cl_4Pt(GeCl_3)_2]$$

După cum se poate uşor observa, în aceste combinaţii, starea de oxidare patru a platinei este stabilă (diclorura de germaniu nu reduce platina), de asemenea, ca o consecinţă a cerinţelor sterice mai mici ale ligandului $GeCl_3^-$, în sistemele $PtCl_2-GeCl_2$, sînt foarte frecvente combinaţiile complexe cu structură octaedrică.

Deşi în momentul de faţă, numărul combinaţiilor complexe conţinînd ionul $GeCl_3^-$ ca ligand este relativ mic, nu pare să existe motive pentru care acest ion să nu poată forma combinaţii complexe analoge celor conţinînd ligandul $SnCl_3^-$. De altfel cele două specii, $SnCl_3^-$ şi $GeCl_3^-$, diferă puţin prin *bazicitatea lor Lewis*, ceea ce nu afectează modul de coordinare, care poate să fie foarte asemănător.

7

GRUPA I A
(Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Caractere generale. Prima grupă principală a sistemului periodic cuprinde elementele: litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu şi franciu, care alcătuiesc grupa metalelor alcaline. Denumirea de metale alcaline este în legătură cu denumirea de „alcalii" care s-a atribuit, de multă vreme, hidroxidului de sodiu şi celui de potasiu şi provine de la cuvîntul *al-kaljum*, care înseamnă, în limba arabă, *cenuşă vegetală*.

Dintre toate grupele sistemului periodic, grupa metalelor alcaline formează una din grupele cele mai omogene, în sensul că proprietăţile fizice şi chimice ale acestor elemente variază regulat cu creşterea numărului atomic. Din această cauză, este posibil ca metalele alcaline să fie tratate împreună, încît asemănările şi deosebirile să iasă mai bine în evidenţă. Chiar dacă primul element, litiul, prezintă o serie de comportări care îl diferenţiază de congenerii săi, acestea se datoresc volumului mic şi acţiunii polarizante mari a ionului Li^+.

Ultimul element din grupă, franciul, este un element radioactiv, care se găseşte în natură numai în urme, sub forma unui izotop cu o perioadă de înjumătăţire foarte scurtă.

Tabelul 7.1

Proprietăţi fizice ale elementelor din grupa I a

Element. / Proprietate	Litiu Li	Sodiu Na	Potasiu K	Rubidiu Rb	Cesiu Cs	Franciu Fr
Numărul atomic	3	11	19	37	55	87
Masa atomică	6,941	22,9898	39,102	85,4678	132,9055	[223]
Compoziţia izotopică (numărul de masă şi abundenţa relativă în litosferă)	7(92,70%) 6(7,30%)	23(100%)	39 (93,26%) 41(6,73%) 40(0,01%)	85 (72,15%) 87 (27,85%)	133(100%)	
Configuraţia electronică	$[He]2s^1$	$[Ne]3s^1$	$[Ar]4s^1$	$[Kr]5s^1$	$[Xe]6s^1$	$[Rr]7s^1$

Tabelul 7.1 (continuare)

Element. / Proprietate	Litiu Li	Sodiu Na	Potasiu K	Rubidiu Rb	Cesiu Cs	Franciu Fr
Structura cristalină	Cubică Centrată Internă					
Volumul atomic la 20°C ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	13,00	23,70	45,40	55,80	71,06	
Densitatea la 20°C ($g \cdot cm^{-3}$)	0,530	0,966	0,860	1,530	1,870	
Raza metalică (Å)	1,55	1,90	2,35	2,48	2,67	
Raza ionică, M^+, după Pauling, (Å)	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	
Duritatea (în scar mohs)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	
Temperatura de topire (°C)	186	97,8	63,5	38,5	28,5	
Temperatura de fierbere (°C)	1336	880	760	700	670	
Căldura specifică la 20°C (cal. $g^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,837	0,295	0,177	0,080	0,048	
Conductivitatea termică la °C ($cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,16	0,33	0,23			
Rezistivitatea la 0°C($\mu\Omega \cdot cm$)	8,55	4,34	6,55	11,60	19,00	
Conductivitatea electrică (Hg = 1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9	
Electronegativitatea (după Pauling)	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Energia de ionizare (eV):						
$M \xrightarrow{-e^-} M^+$		5,390	5,138	4,339	4,176	3,893
$M^+ \xrightarrow{-e^-} M^{2+}$		75,62	47,29	31,81	27,36	23,4
Potențialul normal, E°, la 25°C(V):						
M/M^+	3,05	2,71	2,92	2,99	3,02	—
Energia de hidratare a ionului gazos M^+ ($kcal \cdot mol^{-1}$)	123	97	77	70	63	—
Abundența elementului în scoarța pămîntului, în % de greutate (parametrii Clark)	$5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	

Configurația electronică a atomilor metalelor alcaline, aflați în stare fundamentală, este redată în tabelul 7.2. Toate conțin un singur electron exterior, *ns*, în care *n*, numărul cuantic principal, variază de la 2 (pentru litiu) pînă la 7 (pentru franciu). În toți atomii metalelor alcaline păturile interioare sînt completate, conținînd în total $Z - 1$ electroni. Aceste pături

Tabelul 7.2

Configurația eilectronică a atomilor metalelor alcaline

Elementul	Configurația electronică						
Litiu	$1s^2$	$2s^1$					
Sodiu	$1s^2$	$2s^2\ 2p^6$	$3s^1$				
Potasiu	$1s^2$	$2s^2\ 2p^6$	$3s^2\ 3p^6$	$4s^1$			
Rubidiu	$1s^2$	$2s^2\ 2p^2$	$3s^2\ 3p^6$	$4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$	$5s^1$		
Cesiu	$1s^2$	$2s^2\ 2p^6$	$3s^2\ 3p^6$	$4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$	$5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$	$6s^1$	
Franciu	$1s^2$	$2s^2\ 2p^6$	$3s^2\ 3p^6$	$4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$	$5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$	$6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6$	$7s^1$
	2	8	8	18	18	32	
	Numărul electronilor din straturi						

complete exercită o mare putere de ecranare asupra electronului exterior. Dacă ecranarea, datorită păturilor interioare, ar fi totală, energia de legătură a electronului de valență ar fi mult mai mică decît se constată în realitate și scădea brusc de la litiu la cesiu:

Elementul	Li	Na	K	Rb	Cs
Energia de legătură calculată, eV	3,40	1,51	0,850	0,545	0,374
Energia de legătură, reală eV	5,39	5,41	4,34	4,18	3,89

Se observă că pentru litiu energia de legătură este cu aproximativ 60% mai mare decît cea calculată, pe cînd pentru cesiu este de peste 10 ori mai mare. Explicația calitativă constă în faptul că, odată cu creșterea numărului de pături, maximul interior al densității electronice se apropie foarte mult de nucleu, iar cum sarcina nucleului crește, pătrunderea electronului de valență în interiorul păturilor complete joacă un rol din ce în ce mai mare.

Scurt istoric. Unii compuși naturali a celor mai răspîndite metale alcaline (sodiu, potasiu) sînt cunoscute din cele mai vechi timpuri. Toate popoarele primitive au cunoscut și au întrebuințat sarea. Din antichitate se cunoaște carbonatul de sodiu, care se află în stare naturală în anumite locuri, și care a fost denumit *nitron* de greci, *nitrum* de romani și de la această ultimă denumire provine cuvîntul de *natron*, dat de alchimiștii arabi carbonatului de sodiu. De la cuvîntul *natron* i s-a atribuit apoi denumirea elementului, natrium (sodiu), și simbolul respectiv Na. Cuvîntul *soda* apare pentru prima dată în scrierile lui *Geber*. Denumirea de potasiu derivă de la cuvîntul germanic *pott-asche*

(cenuşă din oală) care se dădea reziduului rămas în urma evaporării leşiei de cenuşă de lemn, iar denumirea de kalium, de la care provine şi simbolul K, provine de la cuvîntul arab *al-kaljum*.

Faptul că la baza celor două combinaţii, cunoscute de multă vreme, „natron" şi „al-kaljum", stau elemente diferite s-a arătat pe cale experimentală mult mai tîrziu, de *Duhamel* şi *Monceau* (1736). În anul 1758 *Marggraf* remarcă deosebirea dintre cele două elemente prin coloraţia flăcării. Elementele ca atare au fost obţinute în 1807 de către *Davy*, care le-a preparat prin electroliza hidroxizilor respectivi.

Prezenţa litiului în natură a fost pusă în evidenţă în 1817 de chimistul suedez *Arfvedson*, prin analiza unui spodumen şi a unui lepidolit. Tot el a recunoscut asemănarea dintre combinaţiile noului element şi combinaţiile metalelor alcaline. *Berzelius* i-a atribuit numele de litiu de la cuvîntul grecesc *lithos*, care înseamnă piatră, întrucît litiul se află în natură mai ales sub formă de silicaţi. Culoarea roşie caracteristică, pe care combinaţiile volatile o imprimă flăcării, a fost observată un an mai tîrziu (1818) de *Gmelin*. Metalul liber a fost obţinut în 1855 de *Bunsen* şi *Matthiessen*, prin electroliza clorurii de litiu topite.

Descoperirea rubidiului şi a cesiului s-a făcut, pe cale spectrală, în anul 1860, de către chimistul german *Bunsen*. Cesiul a fost primul element descoperit pe cale spectrală. Tot *Bunsen* a preparat pentru prima dată rubidiul metalic, prin electroliza clorurii de rubidiu topite. Cesiul metalic a fost obţinut în 1882 de *Setterberg* prin electroliza unui amestec topit de cianură de cesiu şi cianură de bariu. Denumirea acestor elemente este legată de culoarea celor mai caracteristici linii din spectrul de flacără: rubidiul după cele două linii caracteristice din roşu (rubidus înseamnă în limba latină roşu închis), iar cesiul după cele două linii caracteristice albastre (caesius înseamnă în limba latină albastru-cenuşiu),

În anul 1939 a fost descoperit, în produsul de dezintegrare radioactivă a actiniului, ultimul metal alcalin, cu numărul atomic 87. Descoperirea a fost făcută de fiziciana franceză *M. Perey*, care i-a dat numele de franciu, după numele ţării sale.

7.1. STAREA NATURALĂ

Din cauza reactivităţii chimice foarte mari, metalele alcaline nu apar niciodată în stare liberă în natură, decît sub formă de combinaţii. Fiind elementele cele mai electropozitive, apar în combinaţiile naturale sub formă de ioni monovalenţi. Sînt elemente litofile; alături de siliciu, oxigen, aluminiu şi metalele alcalino-pămîntoase, sînt componentele principale ale rocilor care alcătuiesc scoarţa pămîntului. În geosferele adînci ale terei nu apar aproape de loc.

Sodiul și potasiul fac parte dintre metalele cele mai răspîndite din scoarța pămîntului, ocupînd locul al patrulea, respectiv al cincelea, din punct de vedere al abundenței:

Clarkurile celor mai abundente metale din scoarța pămîntului, în procente de greutate:

Aluminiul	7,5%	*Sodiul*	2,64%
Fierul	4,7%	*Potasiul*	2,40%
Calciul	3,4%	*Magneziul*	1,98%
Titanul	0,65%		

Clarkurile celorlalte metale alcaline sînt mult mai mici (v. tabelul 7.1). Prin clarkul unui element se înțelege răspîndirea, respectiv abundența elementului în scoarța pămîntului. Noțiunea a fost introdusă de savantul sovietic *Fersman* pentru a scoate în evidență contribuția deosebită pe care cercetătorul american *Clarke* a avut-o în studiul răspîndirii elementelor în natură.

Deși clarkurile celor două elemente, sodiu, potasiu, sînt aproximativ egale, compușii potasiului sînt mai puțin dispersați decît ai sodiului. Metalele alcaline grele, rubidiul și cesiul, apar aproape întotdeauna împreună, însoțind celelalte metale alcaline. Nu se cunosc minerale proprii de rubidiu. Raza ionului Rb^+ fiind apropiată de a ionului K^+ a dus la o antrenare a acestui element în structura mineralelor de potasiu; rubidiul este prezent întotdeauna în feldspații potasici. Cesiul, deși un element mai rar decît rubidiul, formează cîteva minerale proprii.

Metalele alcaline sînt componente importante ale silicaților naturali, insolubili. Sub acțiunea agenților atmosferici are loc o lentă și permanentă degradare a silicaților, cu transformarea acestora în săruri solubile în apă. Sărurile solubile de sodiu, luate de apele curgătoare, s-au acumulat în marile bazine (mări, oceane), în deosebi sub formă de clorură de sodiu. Conținutul în NaCl a mărilor variază de la o mare la alta, în funcție de debitul de ape ce se varsă în ele și în funcție de cuantumul de evaporare (temperatură): Marea Baltică conține 0,6—1,7%NaCl, Marea Mediterană pînă la 3%, Marea Roșie 3,5%, iar Marea Moartă peste 10% NaCl. Conținutul în clorură de sodiu al oceanelor este practic constant (2,8%). Plantele marine absorb din apă ioni de Na^+ pe care îi fixează sub formă de combinații organice. Din această cauză, cenușa plantelor marine conține pînă la 20% Na_2CO_3.

Geochimia potasiului a urmat o cale diferită. Ionii K^+ fiind absorbiți de coloizii din sol au rămas, în cea mai mare parte, în pămînt, unde joacă un rol biologic foarte important, fiind un element indispensabil vieții plantelor și pe care acestea îl iau, cu ajutorul rădăcinilor, din sol. Cenușa plantelor terestre este bogată în carbonat de potasiu. Conținutul în KCl a apelor marine este foarte mic, aproximativ 1/40 din conținutul în clorură de sodiu. Apa marină conține săruri și a celorlalte metale alcaline, în cantități foarte mici. Mici cantități de litiu se află în multe izvoare minerale.

În cursul epocilor geologice, mările interioare, care au pierdut legătura cu oceanul, s-au evaporat lent și sărurile dizolvate s-au depus în ordinea solubilității lor crescînde, formînd uriașe zăcăminte de sare, numite saline. Întîi s-au separat impuritățile mecanice, după care s-a depus carbonatul de magneziu, carbonatul de calciu și sulfatul de calciu, sub formă de anhidrit

și gips. A cristalizat apoi componenta principală, NaCl, și la urmă sărurile de magneziu și sărurile mixte de magneziu și potasiu. În afară de săruri de potasiu și de magneziu, sarea gemă (NaCl) mai este impurificată și cu substanțe argiloase. Zăcăminte de sare gemă se găsesc în foarte multe țări, spre deosebire de zăcămintele de potasiu care se găsesc mult mai rar. Cele mai importante zăcăminte de săruri de potasiu se găsesc în R.D.G. (la Stassfurt), în Franța (Lorena), în U.R.S.S., în Polonia, Spania, S.U.A., Canada etc. La noi în țară se găsesc săruri de potasiu în regiunea Tîrgu Ocna.

În majoritatea salinelor, sarea se găsește la adîncimi de 100—200 m, iar stratul de sare, de sute, uneori chiar de peste 1000 m grosime, se întinde pe o suprafață de mai mulți kilometri pătrați. Din zăcăminte sarea gemă se extrage pe două căi: (1) pe cale uscată, sub formă de blocuri, bulgări sau mărunțită și (2) sub formă de soluție concentrată (saramură), cu ajutorul sondelor.

În țările lipsite de zăcăminte de sare, cum este Italia, Egiptul, India etc, sarea se extrage din apa mărilor, prin evaporarea acesteia în bazine, construite pe malul mării, sub acțiunea căldurii. Sarea obținută pe această cale conține mai multe impurități decît cea de zăcămînt și necesită mai mari cheltuieli pentru purificare.

Sarea gemă constituie una din bogățiile țării noastre. Cele mai importante saline se găsesc la Ocna Mureșului, Ocna Dejului, Ocna Sibiului, Praid, Uioara, Ocnele Mari, Slănic, Doftana etc. Puritatea sării din aceste zăcăminte este curpinsă între 97 și 99%.

1. **Litiul.** Este primul element din grupa metalelor alcaline. Se află, în mici cantități, în multe minerale proprii de sodiu și potasiu. Ocupă al 28-lea loc în ce privește abundența. Este răspîndit peste tot, în special în rocile eruptive acide. Cele mai importante minerale, în care litiul se află în cantități mai mari sînt: *spodumenul*, $LiAl(SiO_3)_2$, care face parte din clasa piroxenilor; *petalitul*, $(Li,Na)[AlSi_4O_{10})]$, cu structură asemănătoare piroxenilor; *lepidolitul*, $Li_3K_2Al_3(AlSi_3O_{10})_2(F, OH)_4$, aparținînd grupei micelor; *zinnwalditul*, $KLi_2[AlSi_3O_6(F, OH)_4](F, OH)_2 \cdot K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$, o varietate de lepidolit bogată în fier; — *ambligonitul*, $LiAl[PO_4(F, OH)]$ și *litiofilitul*, $Li(Mn^{II}, Fe^{II})PO_4$, mineral rar întîlnit.

S-a menționat că mici cantități de litiu se află în multe izvoare minerale și în apa de mare. Cenușa unor plante, cum este tutunul, ceaiul, hameiul, sfecla de zahăr etc, conțin litiu. Urme de litiu s-au constatat și în corpul omenesc. A fost identificat în meteoriți, iar linia spectrală, caracteristică litiului, apare în petele solare.

2. **Sodiul.** Este metalul alcalin cel mai răspîndit, aflîndu-se în toate cele trei învelișuri: litosferă, hidrosferă (1,14%Na), biosferă și, sub formă de urme, chiar și în atmosferă. *Sarea gemă sau halitul*, NaCl, reprezintă cel mai important compus natural al sodiului. *Salpetrul de Chile*, $NaNO_3$, se găsește în regiunile calde și uscate: în Chile, Peru, Bolivia, Argentina, Egipt, Asia Centrală. Zăcămintele de salpetru conțin 25—30% $NaNO_3$, 20—30% NaCl și 0,2% $NaIO_3$, iar restul rocă insolubilă. *Carbonatul de sodiu* apare în mici cantități sub formă de zăcăminte, alcătuite din mineralele *soda*, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ și *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, precum și în soluție, în apele unor lacuri din Africa, America de Nord, Argentina, Venezuela. *Thenar-*

ditul, Na_2SO_4 și *mirabilitul*, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, sînt minerale care au rezultat prin cristalizare directă din apa marină. Se găsesc astfel de zăcăminte de sulfat de sodiu în U.R.S.S., S.U.A., Canada, Argentina etc. *Glauberitul*, $Na_2Ca(SO_4)_2$, *astracanitul*, $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ etc. sînt de asemenea minerale care s-au depus prin cristalizare directă din apa de mare. *Boraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, se formează prin secarea lacurilor sărate care conțin bor. Se găsește, împreună cu alte săruri de sodiu, în mari cantități pe malurile lacurilor din Tibet și Cașmir. În unele lacuri din S.U.A. (California) se pare că se formează prin spălarea zăcămintelor de colemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) și de kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$).*Criolitul*, $Na_3[AlF_6]$, este un compus important în tehnologia aluminiului.

Cele mai mari cantități de sodiu se află în diferiții silicați de sodiu, cum sînt: *albitul*, $Na[AlSi_3O_8]$; *nefelinul*, $Na[AlSiO_4]$; *jadeitul*, $NaAl[Si_2O_6]$; *egirinul*, $NaFe^{III}[Si_2O_6]$; *analcimul*, $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$; *natrolitul*, $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$; *sodalitul*, $Na_8[(AlSiO_4)_6Cl_2]$; *lazuritul*, $Na_8[(Al_2Si_2O_8)_3S_2]$ etc.

Sodiul se află și în meteoriți. De asemenea, s-a identificat prezența sodiului în soare, în multe stele, precum și în nebuloasa acestora.

3. **Potasiul.** Formează o serie de compuși care s-au separat din apele marine, prin procesul de cristalizare, alcătuind zăcăminte importante pentru extragerea metalului. Principalele săruri de potasiu separate pe această cale sînt: *silvina*, KCl; *silvinitul*, KCl · NaCl; *carnalitul*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; *bromocarnalitul*, $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$; *cainitul*, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$; *schönitul*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$; *leonitul*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$; *polihalitul*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Alte săruri naturale de potasiu sînt alaunul de potasiu *(kalinitul)*, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, care se întîlnește sub formă de mase pămîntoase, eflorescente, *alunitul*, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, care provine din acțiunea soluțiilor hidrotermale sulfuroase asupra rocilor eruptive, și *avogadritul*, $K[BF_4]$.

Principalul mineral al potasiului este *ortoclasul*, $K[AlSi_3O_8]$, care cristalizează în sistemul monoclinic și prezintă o varietate triclinică, *microclinul*, $K[AlSi_3O_8]$, ce conține uneori pînă la 1,4% Rb_2O, și pînă la 0,2% Cs_2O. Ortoclasul este după cuarț cel mai răspîndit mineral; apare frecvent și în plagioclasi (feldspați triclinici), deoarece feldspații sodici și feldspații potasici sînt izomorfi la temperaturi ridicate. Rocile eruptive (granite, sienite, porfire) sînt deosebit de bogate în ortoclas și pot conține chiar pînă la 10% potasiu. *Leucitul*, $K[AlSi_2O_6]$, se formează prin răcirea lavelor bogate în alcalii și sărace în SiO_2. Alți silicați de potasiu mult răspîndiți sînt: *muscovitul*, $KAl_2[AlSi_3O_{10}(F, OH)_2]$ și *biotitul*, $K(Mg, Fe^{II}, Mn^{II})_3[AlSi_3O_{10}(F, OH)_2]$, ambii aparținînd grupei micelor. *Kaliofilitul*, $K[AlSiO_4]$, face parte din clasa feldspatoizilor, iar *apofilitul*, $KCa_4[Si_8O_{20}F] \cdot 8H_2O$, din clasa zeoliților.

În meteoriții neferoși au fost identificate aceleași minerale de potasiu ca și în scoarța pămîntului. Pe baza liniilor spectrale caracteristice, a fost pusă în evidență prezența potasiului în soare și în stele.

4. **Rubidiul** și **cesiul.** Însoțesc celelalte metale alcaline în multe din mineralele lor. Lepidolitul conține aproximativ 1,73% Rb_2O și 0,72% Cs_2O. Zinnwalditul conține 1,49% Rb_2O și 0,015% Cs_2O. Feldspații și micele conțin mici cantități de rubidiu și cesiu. Carnalitul conține numai 0,0002% cesiu. Cesiul se află în special în rocile eruptive: avogadritul, care se depune pe craterul

Vezuviului, conţine 9,5% $Cs[BF_4]$. Pe suprafaţa pămîntului se găsesc circa 300 atomi de sodiu la un atom de rubidiu şi 13 000 atomi de sodiu la un atom de cesiu. Deşi cesiul este metalul alcalin cel mai rar, prezintă un mineral propriu, *pollucitul*, $Cs[AlSi_2O_6]$, care este corespunzător leucitului. Compoziţia chimică nu este constantă. Pollucitul a fost descoperit pentru prima oară în geodele din granitele aflate pe insula Elba. Ulterior, s-a mai găsit, în concentraţii însemnate, în regiunea zăcămintelor de lepidolit din Africa de Sud-Vest. în Suedia, S.U.A. etc. Rubidiul a fost identificat şi în unii meteoriţi şi în spectrul petelor solare.

7.2. METODE DE OBŢINERE

Deoarece afinitatea pentru electron a ionilor metalelor alcaline este mică, reducerea acestora la starea de metal liber este grea, necesitînd agenţi reducători energici. Metoda cea mai eficace şi mai mult folosită pentru obţinerea, cel puţin a metalelor alcaline de largă întrebuinţare (Na, Li, K), constă în electroliza hidroxizilor sau a clorurilor metalelor alcaline, care permite reducerea catodică a ionilor. Se pot aplica şi procedeele chimice cunoscute: reducerea termică, înlocuirea cu metale, descompunerea termică. Unele din aceste metode au prezentat în trecut o importanţă industrială, azi servesc mai mult ca metode de laborator.

1. Obţinerea electrolitică. Din cauza potenţialelor de oxidare standard ridicate, metalele alcaline nu pot fi obţinute prin electroliza soluţiilor apoase a compuşilor lor, deoarece reacţionează cu apa şi formează hidroxizii respectivi. Dacă se lucrează cu un catod de mercur şi se face electroliza unei soluţii apoase saturate de carbonat de sodiu se obţine amalgamul de sodiu din care se poate extrage sodiul, dar metoda nu este folosită în acest scop. Solubilitatea sărurilor de litiu în solvenţi organici face posibilă obţinerea litiului prin electroliza soluţiilor de LiCl în piridină, etanol sau acetonă, metoda avînd perspective de aplicare chiar pe scară industrială.

În prezent, metoda industrială de obţinere a *litiului* metalic constă în electroliza unui amestec topit de LiCl şi KCl într-o instalaţie prevăzută cu un anod de grafit şi un catod de oţel. Topitura este menţinută la 404°C, tensiunea la 5,2 V, iar densitatea de curent la 5 A/cm². La 400°C greutatea specifică a litiului este 0,49 şi pluteşte la suprafaţa pirolitului, de unde este colectat în lingouri. Metalul este încălzit la 200°C sub o peliculă de ulei mineral.

Pentru a îndepărta urmele de potasiu, litiul metalic este transformat în atmosferă de hidrogen, la 700—800°C, în hidrură. La această temperatură potasiul se volatilizează. Hidrura de litiu este descompusă apoi în vid la 1000°C, cînd litiul distilă şi se condensează pe un tub de fier răcit cu un curent de apă. Fiind mai puţin reactiv decît celelalte metale alcaline, poate fi manipulat la aer, ca şi calciul. Pentru a-l conserva trebuie însă protejat de aer, cu care reacţionează încet, acoperindu-se cu un strat de oxid, hidroxid sau nitrură. De obicei se acoperă cu un ulei mineral şi înainte de folosire se spală cu benzen

sau cu eter de petrol. În prezent fabricarea industrială a litiului ocupă locul al doilea după sodiu, situîndu-se înaintea potasiului.

Obținerea litiului este un proces mai complicat decît procesul de obținere a celorlalte metale alcaline, deoarece litiul se găsește în natură în deosebi sub formă de silicați, din care trebuie mai întîi să se ajungă la clorură de litiu. Materia primă de la care se pleacă este de obicei spodumenul, lepidolitul, petalitul, iar în ultima vreme și ambligonitul. Conținutul în metal al minereurilor este relativ mic, din care cauză sînt supuse în prealabil unei îmbogățiri prin procedeul flotației (v.8.1.2.) Concentratele de litiu sînt apoi dezagregate cu acid sulfuric concentrat ori prin sinterizare, la temperatură ridicată, cu sulfat de potasiu, cu un amestec de sulfat de bariu și carbonat de bariu, sau clorură de calciu, pentru a produce o substituție a ionilor. Litiul trece în sulfat, respectiv în clorură de litiu, solubile în apă. Din soluția apoasă se precipită litiul sub formă de carbonat sau de fluorură. Din carbonatul de litiu se prepară clorura de litiu, care după purificare este supusă electrolizei.

Litiul de înaltă puritate (99,95%) poate fi obținut în laborator prin electroliza unei soluții saturate de LiCl în piridină sau prin metode chimice.

Pentru obținerea *sodiului* pe cale electrolitică, prima metodă a fost elaborată de *Castner* în 1890 și constă în electroliza hidroxidului de sodiu topit. Instalația de electroliză, schițată în fig. 7.1, este compusă dintr-un vas cilindric de fier(1), cu o capacitate de aproximativ o tonă de NaOH topit, plasat într-un cuptor care este încălzit la exterior cu gaze fierbinți ce mențin în stare topită hidroxidul de sodiu introdus în vasul 1. Anodul (2) este un cilindru larg de nichel pur, care înconjoară catodul (3), alcătuit dintr-o bară groasă de fier sau preferabil din cupru, ce pătrunde pînă la partea inferioară a vasului. Spațiul anodic este separat de spațiul catodic printr-o sită cilindrică de fier (4),

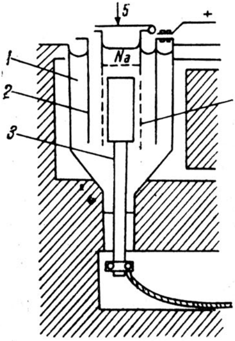


Fig. 7.1. Celula pentru electroliza hidroxidului de sodiu topit.

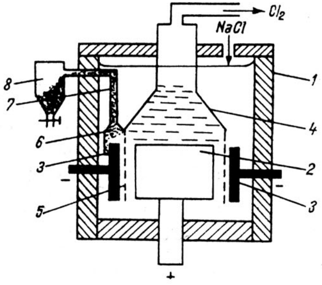


Fig. 7.2. Schema instalației pentru electroliza clorurii de sodiu topite.

care se continuă la partea superioară cu un cilindru de fier acoperit cu capacul izolator 5, ce împiedică solidificarea băii în timpul scurtelor opriri.

Prin electroliza hidroxidului de sodiu topit la anod se degajă oxigen, iar la catod se colectează sodiul, și hidrogenul care arde la un orificiu al capacului 5. Hidrogenul provine prin electroliza apei în urma proceselor ce au loc la electrozi:

$$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na \qquad (\textit{la catod})$$

$$2OH^- - 2e^- \longrightarrow 2OH \longrightarrow H_2O + 1/2O_2 \qquad (\textit{la anod})$$

$$2H_2O \longrightarrow 2H^+ + 2OH^-$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2 \qquad (\textit{la catod})$$

În realitate apa formată se evaporă aproape în întregime, totuși o mică parte este descompusă de curentul electric, iar o mică parte reacționează cu sodiul metalic generînd, de asemenea, hidrogen.

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + 1/2H_2$$

O mică cantitate de sodiu reacționează chiar cu hidroxidul de sodiu:

$$Na + NaOH \longrightarrow Na_2O + 1/2H_2$$

avînd, astfel, loc un apreciabil consum de metal.

Obținerea industrială a sodiului după procedeul lui *Castner* prezintă avantajul că permite efectuarea electrolizei la o temperatură cuprinsă între 310 și 330°C, deoarece hidroxidul de sodiu are un punct de topire coborît. Instalația este simplă și nu are loc coroziunea celulei de electroliză. Dezavantajele metodei constau în primul rînd în randamentul scăzut, care nu depășește 50%. Un alt dezavantaj constă în faptul că NaOH trebuie preparat în prealabil prin electroliza clorurii de sodiu, ceea ce necesită, în ansamblu, mai multe operații și un consum de energie electrică mai mare decît cel necesar obținerii sodiului direct din clorură de sodiu.

După ce s-a constatat că amestecul de halogenuri formează un eutectic cu punctul de topire mult mai coborît decît al fiecărei halogenuri în parte, metoda de obținere a sodiului metalic prin electroliza clorurii de sodiu a început să se aplice pe scară din ce în ce mai largă, pe cînd electroliza hidroxidului de sodiu topit pare pe cale de dispariție. Astfel, în timp ce NaCl topește la 801°, amestecul de NaCl și $CaCl_2$ formează un eutectic ce conține 66,8% $CaCl_2$ și topește la 505°C.

Celula de electroliză, folosită pentru obținerea sodiului din NaCl, a fost construită de *Downs* și prezentată în fig. 7.2. Ea se compune din vasul de oțel (1), căptușit cu cărămidă refractară. Anodul de grafit *Acheson* (2) este înconjurat de un catod cilindric de oțel (3) și acoperit cu un clopot de oțel (4), de care atîrnă o plasă metalică (5), ce separă spațiul anodic de spațiul catodic. Electrolitul este un amestec de 41—42% NaCl și 58—59% $CaCl_2$, Electroliza decurge în jur de 600°C. Deasupra amestecului de cloruri topite se află o crustă de sare ce împiedică contactul dintre topitură și aer, precum și o prea mare pierdere de căldură. Sodiul, rezultat în urma electrolizei, se adună în spațiul catodic inelar (6), de unde se ridică prin tubul (7) și este captat în vasul

colector (8). în absența aerului. Clorul, degajat la anod, se elimină la partea superioară a clopotului (4).

Sodiul obținut pe această cale este impurificat cu calciu, care se poate îndepărta aproape complet lăsînd sodiul să se răcească încet. Cu scăderea temperaturii, solubilitatea calciului în sodiu topit scade foarte mult și calciul se ridică la suprafață. În urma filtrării la 110° rezultă un sodiu de puritate 99,95%.

Potasiul se obține în industrie, în mod similar cu sodiul, prin electroliza hidroxidului de potasiu topit sau a clorurii de potasiu topite, cu adaus de fluorură de potasiu, pentru a coborî punctul de topire. Se poate efectua și electroliza soluției unei săruri oxigenate de potasiu în halogenură de potasiu topită. În acest caz, la anodul de grafit se degaje CO_2.

Rubidiul și *cesiul* se pot, de asemenea, obține pe cale electrolitică, dar metoda este mai puțin avantajoasă. Aceste două metale alcaline se prepară, de obicei, prin reducere chimică.

2. **Reducerea termică.** Toate metalele alcaline pot fi obținute din anumite combinații prin reducere la temperatură ridicată cu diferiți agenți reducători, cum sînt: carbonul, siliciul, carbidul, carbura de fier, fosfura de fier sau diferite metale (Mg, Ca, Al, Fe, Zr etc.). Reacția trebuie să decurgă în absența aerului.

1) Hidroxizii metalelor alcaline, MOH (M = Li, Na, K, Rb, Cs), pot fi reduși cu ajutorul cărbunelui, după reacția:

$$4MOH + 2C \longrightarrow 2M + M_2CO_3 + 2H_2 + CO$$

În trecut această metodă a servit ca procedeu industrial de obținere a sodiului metalic, lăsînd să curgă hidroxidul de sodiu topit peste cărbune înroșit.

Reducerea hidroxizilor metalelor alcaline cu alți agenți reducători decurge conform reacțiilor:

$$2MOH + 2Mg \longrightarrow 2M + 2MgO + H_2$$

$$3MOH + 2Al \longrightarrow 3M + Al_2O_3 + 3/2H_2$$

$$4MOH + 3Fe \longrightarrow 3M + Fe_3O_4 + 2H_2$$

Rubidiul și cesiul se prepară de obicei prin încălzirea hidroxizilor cu magneziu metalic în curent de hidrogen sau prin încălzire cu calciu metalic în vid.

2) Carbonații metalelor alcaline pot fi, de asemenea, reduși:

$$M_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2M + 3CO$$

$$M_2CO_3 + Mg \longrightarrow 2M + MgO + CO_2$$

$$3M_2CO_3 + 2Al \longrightarrow 6M + Al_2O_3 + 3CO_2$$

$$2M_2CO_3 + 3Fe \longrightarrow 4M + Fe_3O_4 + 2CO$$

$$3M_2CO_3 + 2CaC_2 \longrightarrow 6M + 2CaO + 7CO$$

În vechiul *procedeu a lui Deville*, sodiul metalic se prepara prin reducerea sodei cu cărbune incandescent la alb. Şi potasiul s-a preparat la început prin reducerea carbonatului de potasiu cu cărbune în retorte de fier. Materia primă de la care se pleca era tartratul acid de potasiu, care prin calcinare duce la un amestec de carbonat de potasiu şi cărbune.

3) Din săruri, metalele alcaline pot fi puse în libertate prin înlocuire cu alte metale. Înlocuirea unui metal activ dintr-o sare cu un metal mai puţin activ apare în contradicţie cu potenţialele de oxidare a celor două metale. Procesul este totuşi posibil datorită diferenţii de volatilitate a celor două metale la temperatură ridicată, ceea ce deplasează echilibrul în sensul eliberării metalului alcalin. Fierul, de exemplu, înlocuieşte metalele alcaline din sulfaţi, arsenaţi, boraţi, fosfaţi, la temperatura de topire a acestor săruri. Frecvent se pleacă de la halogenurile metalelor alcaline:

$$2M\text{Cl} + \text{Ca} \longrightarrow 2M + \text{CaCl}_2$$

$$6M\text{F} + \text{Al} \longrightarrow 3M + M_3[\text{AlF}_6]$$

$$4M\text{Cl} + \text{Zr} \longrightarrow 4M + \text{ZrCl}_4$$

$$2M\text{F} + \text{CaC}_2 \longrightarrow 2M + \text{CaF}_2 + 2\text{C}$$

$$2M\text{Cl} + \text{Ba(N}_3)_2 \longrightarrow 2M + \text{BaCl}_2 + 3\text{N}_2$$

Din cromaţi, dicromaţi, molibdaţi şi sulfaţi, se pot prepara metalele alcaline prin reducere cu pulbere de zirconiu:

$$2\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{Zr} \longrightarrow 4\text{Rb} + \text{Zr(MoO}_4)_2$$

$$2\text{Cs}_2\text{CrO}_4 + \text{Zr} \xrightarrow{725-1000^\circ} 4\text{Cs} + \text{Zr(CrO}_4)_2$$

$$2\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Zr} \xrightarrow{500-600^\circ} 4\text{Cs} + \text{Zr(SO}_4)_2$$

Litiul şi sodiul, complet lipsite de incluziuni de gaze, se pot prepara prin reducerea cromaţilor în vid înaintat, la o temperatură cuprinsă între 700—1000°C, cu pulbere de zirconiu, în proporţie de o parte cromat la 8 părţi zirconiu.

3. **Descompunerea termică.** Compuşi ai metalelor alcaline, cum sînt hidrurile, azidele, cianurile, hexacianoferaţii, se descompun la cald, în absenţa aerului, eliberînd metalul alcalin. Temperatura de descompunere depinde de natura compusului, de exemplu:

$$2\text{RbH} \xrightarrow[\text{în vid}]{480^\circ\text{C}} 2\text{Rb} + \text{H}_2; \qquad 2\text{RbN}_3 \xrightarrow[\text{în vid}]{400^\circ\text{C}} 2\text{Rb} + 3\text{N}_2$$

$$2\text{CsH} \xrightarrow{t<300^\circ\text{C}} 2\text{Cs} + \text{H}_2; \qquad 2\text{CsN}_3 \xrightarrow[\text{în vid}]{390^\circ\text{C}} 2\text{Cs} + 3\text{N}_2$$

$$\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6] \longrightarrow 4\text{KCN} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$$

$$4\text{KCN} \longrightarrow 4\text{K} + 4\text{C} + 2\text{N}_2$$

Potasiul obţinut prin descompunerea azidei de potasiu este foarte pur.

Purificarea metalelor alcaline, indiferent de modul de obţinere, se face prin distilare în vid sau în atmosferă de gaz inert.

7.3. PROPRIETĂŢI

1. **Proprietăţi fizice.** În stare liberă metalele alcaline cristalizează în reţea cubică centrată intern, în care fiecare atom are opt vecini mai apropiaţi şi alţi şase vecini mai îndepărtaţi. Deoarece nu au suficienţi electroni de valenţă pentru ca atomii învecinaţi să fie strîns legaţi între ei, soliditatea reţelei este slabă. S-a crezut că legătura *M—M* (*M* = atomul unui metal alcalin) se realizează exclusiv prin suprapunerea orbitalilor *s-s*. Studii mai detaliate au indicat şi existenţa unor legături hibride de tip *s-p*. Energia de legătură este relativ slabă şi scade în grupă de la litiu la cesiu.

Proprietăţile fizice ale metalelor alcaline sînt puternic influenţate de relativa labilitate a legăturii *M—M*. Toate sînt metale moi, putînd fi tăiate cu cuţitul. După cum se vede în tabelul 7.1, care cuprinde o serie de constante fizice ale metalelor alcaline, cel mai tare este litiul, a cărui duritate, în scara Mohs, este 0,6, iar cel mai moale este cesiul, de consistenţa cerii (se remarcă neregularitatea pe care o prezintă sodiul în seria durităţilor). Sînt metale compresibile; pot fi prelucrate prin presare şi laminare la rece. Litiul are proprietăţi mecanice apropiate de cele ale plumbului.

Metalele alcaline sînt cele mai uşoare metale. Greutatea lor specifică creşte cu numărul atomic. Litiul, sodiul şi potasiul, avînd greutatea specifică mai mică de 1, plutesc la suprafaţa apei, iar litiul pluteşte şi la suprafaţa petrolului. Dintre toate elementele solide, cel mai uşor la temperatura obişnuită este litiul.

Temperaturile de topire şi de fierbere ale metalelor alcaline sînt foarte coborîte în comparaţie cu a celorlalte metale (abstracţie făcînd mercurul şi galiul) şi scad cu creşterea numărului atomic (vezi tabelul 7.1). În afară de litiu, toate topesc sub punctul de fierbere al apei.

În stare de vapori metalele alcaline sînt alcătuite, în cea mai mare parte, din molecule monoatomice, după cum s-a stabilit din raportul căldurilor atomice C_p/C_v. Studiul spectroscopic al vaporilor, la temperatura de fierbere, a pus în evidenţă existenţa, în proporţie de circa 1%, şi a unor molecule diatomice (Li_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2), mai ales în cazul metalelor alcaline mai uşoare. Existenţa acestora a fost confirmată şi din determinările de densităţi de vapori. În moleculele diatomice M_2, ale metalelor alcaline, legătura nu poate fi decît covalentă. Energia de disociaţie scade cu creşterea numărului atomic şi deci stabilitatea moleculelor diatomice scade de la Li_2 la Cs_2.

În stare solidă metalele alcaline prezintă, în tăietură proaspătă, un luciu metalic alb-argintiu, iar cesiul un luciu galben-auriu. Culoarea strălucitoare a acestor metale se poate păstra numai în vid sau într-o atmosferă de gaz inert. În aer se oxidează imediat şi luciul dispare. Vaporii metalelor alcaline sînt, în schimb, intens coloraţi, culoarea variind în funcţie de temperatură. Soluţiile coloidale ale metalelor alcaline în unii solvenţi indiferenţi, sînt,

de asemenea, colorate. Dăm mai jos culoarea soluţiilor coloidale, obţinute prin pulverizarea electrică a metalului în eter etilic:

Metalul	Li	Na	K	Rb	Cs
Culoarea soluţiei	*brună*	*roşie-violetă pînă la albastră*	*albastră*	*albastră verzuie*	*verde-albastră pînă la verde-cenuşiu*

Metalele alcaline se dizolvă şi în amoniac lichid, cu o culoare albastră intensă, indiferent de natura metalului. Cu creşterea concentraţiei în metal, soluţia capătă o culoare arămie. Aceste soluţii sînt deosebit de interesante. După apă, amoniacul lichid este cel mai important solvent ionizant. Multe substanţe, care sînt hidrolizate în apă, nu sînt amonolizate în amoniac lichid. Metalele alcaline se dizolvă fără să reacţioneze, aşa cum se întîmplă cu apa, iar reacţiile care le dau aceste soluţii sînt de tipuri mai neobişnuite.

Soluţiile metalelor alcaline în amoniac lichid prezintă multe din proprietăţile fizice şi chimice ale metalelor respective, ca de exemplu conductibilitatea electrică. Diferitele fenomene observate se explică, cel mai bine, admiţînd că atomii de metal se disociază în cationi şi electroni liberi. Densitatea unei soluţii saturate de metal alcalin în amoniac lichid este mai mică decît a metalului însuşi şi a amoniacului lichid. Procesul de dizolvare este însoţit deci de o apreciabilă creştere de volum, care se datoreşte, probabil, detaşării electronului de metal. Electronii se pare că sînt solvataţi şi ocupă cavităţile din lichid. Determinări de numere de transport sugerează că aceşti electroni solvataţi sînt transportorii curentului electric. Studiile RES au arătat prezenţa electronilor *liberi*, dar descreşterea paramagnetismului cu creşterea concentraţiei sugerează că electronii amonolizaţi se pot asocia pentru a forma specii diamagnetice, alcătuite din perechi de electroni.

Este posibil ca electronii să fie asociaţi şi cu ionii de metal solvataţi, nu numai cu moleculele de amoniac. *(E. Arnold şi A. Patterson,* 1964*)*. Tendinţa ionilor metalici de a se solvata în NH_3 lichid descreşte odată cu creşterea numărului atomic al metalului alcalin.

Soluţiile metalelor alcaline în amoniac lichid sînt puţin stabile; se descompun încetul cu încetul cu degajare de hidrogen şi formare de amidură, MNH_2. Descompunerea este cu atît mai rapidă cu cît metalul alcalin este mai reactiv. Negrul de platină, nichelul fin divizat şi oxidul de fier catalizează descompunerea. Soluţiile de metale alcaline în amoniac sau în amine sînt utilizate pe scară largă în chimia preparativă anorganică şi organică. Prezintă puternice proprietăţi reducătoare. Soluţia de Li în metil-amină s-a dovedit a avea o remarcabilă selectivitate în proprietăţile reducătoare.

Metalele alcaline se dizolvă şi în mercur metalic, dînd naştere la aliaje, numite amalgame.

Metalele alcaline au volume atomice foarte mari. În fiecare perioadă volumul atomic maxim îl are metalul alcalin cu care începe perioada respectivă. Razele atomice, precum şi razele ionice, cresc de la litiu la cesiu, odată cu creşterea numărului atomic (v. tab. 7.1).

Conductibilitatea electrică și termică a metalelor alcaline este mare. Cea mai mare conductibilitate electrică o prezintă sodiul, care, la 0°C, are o conductibilitate de aproximativ 22 de ori mai mare decît a mercurului. Conductibilitatea electrică minimă o prezintă cesiul. Conductibilitatea electrică este dată de numărul de electroni ce pot ocupa nivelele de energie libere. În cazul metalelor alcaline, acest număr este egal cu numărul electronilor de valență. La alte metale, numărul efectiv de electroni este mai mic decît numărul electronilor de valență. Conductibilitatea electrică variază cu presiunea, după cum se poate vedea în figura 7.3.

Potențialele de ionizare ale metalelor alcaline au valori mici. În reprezentarea grafică, care arată variația primului potențial de ionizare a elementelor în funcție de numărul lor atomic, minimele curbei sînt ocupate de metalele alcaline. Potențialul de ionizare descrește de la litiu la cesiu, odată cu creșterea volumului atomic. În atomii metalelor alcaline electronul de valență se află la o distanță mare de restul învelișurilor electronice, ceea ce permite să se poată desprinde, relativ ușor, de trunchiul atomului. Labilitatea electronului periferic se mai explică și prin configurația p^6 a penultimului nivel (cu excepția litiului), care exercită o acțiune de ecranare puternică asupra nucleului, micșorînd forța de atracție electrostatică dintre nucleu și electronul de valență.

Valorile coborîte ale potențialelor de ionizare explică de ce atomii metalelor alcaline pot pierde ușor electronul exterior sub acțiunea anumitor agenți. Un astfel de agent poate fi și lumina, avînd loc efectul fotoelectric. Pentru metalele alcaline pragul fotoelectric este situat în domeniul vizibil sau chiar în infraroșul apropiat, pe cînd pentru toate celelalte metale pragul fotoelectric

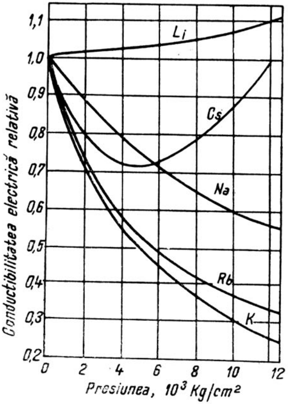


Fig. 7.3. Variația conductibilității electrice a metalelor alcaline cu presiunea.

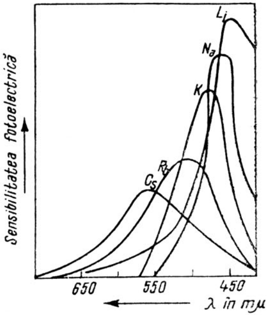


Fig. 7.4. Sensibilitatea fotoelectrică a metalelor alcaline.

se află în ultraviolet. Sensibilitatea fotoelectrică faţă de lungimile de undă mai mari creşte de la litiu la cesiu (fig. 7.4). Pe această sensibilitate fotoelectrică se bazează folosirea metalelor alcaline mai grele, în deosebi a cesiului şi rubidiului, la construirea celulelor fotoelectrice.

La metalele alcaline electronii interiori formează învelişuri complete, ale căror momente rezultante sînt nule prin compensaţie; contribuţia efectivă o aduce numai electronul periferic, care, fiind necuplat, determină paramagnetismul metalelor alcaline. În stare de vapori au un moment magnetic $\mu = 1{,}73$ *magnetoni Bohr*, datorit numai spinului electronului exterior *s*. La metalele în stare solidă, electronii de valenţă sînt dispersaţi pe o bandă mare de conducţie, în conformitate cu teoria stării metalice, încît momentele lor de spin sînt în parte compensate şi în consecinţă paramagnetismul metalelor alcaline în stare solidă este foarte slab. Ionii metalelor alcaline, care au pierdut electronul de valenţă, rămînînd cu învelişuri complete, sînt diamagnetici.

Izotopi. Fiind elemente cu număr atomic impar, metalele alcaline prezintă puţini izotopi naturali. Sodiul şi cesiul sînt elemente unitare, iar celelalte metale alcaline sînt elemente mixte. Prin metoda spectrografului de masă s-a pus în evidenţă existenţa celor doi izotopi ai litiului, ^{6}Li şi ^{7}Li. Pe aceeaşi cale s-au identificat cei doi izotopi ai rubidiului: ^{85}Rb şi ^{87}Rb. Abundenţa lor în natură este 72,15% pentru primul şi 27,85% pentru al doilea izotop. Izotopul ^{87}Rb este β-radioactiv, cu timpul de înjumătăţire 6.10^{10} ani. Prin dezintegrare se transformă în izotopul stabil al stronţiului, ^{87}Sr:

$$^{87}_{37}Rb \xrightarrow[T=6{,}30\cdot10^{10}\ \text{ani}]{-e^-} {}^{87}_{38}Sr$$

Pentru potasiu, spectrografia de masă a arătat existenţa a trei izotopi, de masă atomică 39, 40 şi 41. Abundenţa lor în natură este 93,26%; 0,0119% şi 6,729%. Aceste proporţii s-au găsit pentru sărurile de potasiu extrase din apele marine. Pentru potasiul din minerale s-a găsit un alt raport $^{39}K/^{41}K$, iar pentru cel din plante iarăşi unul diferit. Din aceşti trei izotopi numai ^{40}K este radioactiv, cu o perioadă de înjumătăţire $1{,}32.10^{9}$ ani. O parte din izotopul ^{40}K suferă o dezintegrare β şi se transformă în calciu, conform reacţiei nucleare:

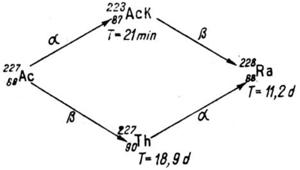
$$^{40}_{19}K \xrightarrow[T=1{,}32\cdot10^{9}\ \text{ani}]{-e^-} {}^{40}_{20}Ca$$

O altă parte se transformă, prin captură *K*, în argon, ^{40}Ar. Abundenţa în argon a aerului atmosferic se datoreşte acestei transformări. Dintr-un gram de potasiu se transformă, în medie, 31,6 atomi pe secundă; din aceştia, 28,3 prin expulzare de particule β, iar 3,3 atomi prin captură *K*. Rezultă că fiecare gram de potasiu furnizează anual $5{,}7.10^{-12}$ ml de argon. Pe acest proces se bazează metoda de determinare a vîrstei mineralelor de potasiu. Viaţa relativ scurtă a celor 2 izotopi radioactivi, ^{40}K şi ^{87}Rb, ne face să presupunem că în trecutul îndepărtat abundenţa în aceste 2 metale alcaline a fost mult mai mare.

În reacţiile nucleare s-a surprins existenţa unui mare număr de izotopi a tuturor metalelor alcaline, izotopi cu viaţă scurtă, care nu există în natură.

Pe baza sistemului periodic de clasificare a elementelor, elaborat de *Mendeleev*, s-a prevăzut de multă vreme existenţa unui metal alcalin, cu numă-

rul atomic 87 *(ekacesiul)*. Mulți cercetători au pretins a fi identificat acest element prin diverse metode fizice: magneto-optice *(F. Allison* în 1930*)*, prin spectrul caracteristic de raze X (Papish 1931, *H. Hulubei* în 1938), atribuindu-i și denumiri ca, virginiu, moldaviu etc. Lucrările n-au fost însă concludente. În anul 1939 fiziciana franceză *M. Perey* stabilește că elementul cu numărul atomic 87 face parte din seria actiniului, ^{227}Ac. Seria actiniului, ^{227}Ac, se bifurcă: 1,2 % din atomi emit particule α și se transformă în elementul 87 (actiniul *K*), iar restul atomilor (98,8%) emit particule β și se transformă în izotopul toriului de masă atomică 227:



Actiniu *K* este deci metalul alcalin cu număr atomic 87 și a fost numit franciu. Identitatea acestui element s-a făcut pe cale chimică, prin precipitare cu anionul perclorat, care formează săruri insolubile cu metalele alcaline grele. Pentru antrenare s-a folosit percloratul de cesiu. Proprietățile chimice sînt în concordanță cu poziția acestui element în grupa metalelor alcaline. În toate reacțiile franciul seamănă mai mult cu cesiul decît cu rubidiul. Poate fi precipitat din soluție nu numai sub formă de perclorat, dar și sub formă de picrat, hexacloroplatinat (III), hexanitrocobaltiat (III), hexaclorostanat (IV), clorobismutat sau hexacloroantimoniat. Studii detaliate nu s-au putut efectua din cauza perioadei scurte de înjumătățire (21 minute) a acestui izotop. Tot din această cauză, în natură se găsește în cantități extrem de mici.

În afară de izotopul natural al franciului s-au mai obținut pe cale artificială încă opt izotopi, cu numere de masă cuprinse între 212 și 222.

Spectrele metalelor alcaline. Caracteristic pentru metalele alcaline este și ușurința cu care atomii acestora pot fi excitați pentru a emite lumină. Combinațiile volatile ale metalelor alcaline, introduse în conul exterior întunecat al flăcării unui bec de gaz, colorează puternic flacăra, în culori caracteristice: litiul în roșu-carmin; sodiul în galben intens; potasiul în violet; rubidiul în roz-violet; cesiul în violet-albăstrui.

Colorația flăcării servește curent în chimia analitică calitativă pentru identificarea metalelor alcaline. Culoarea galbenă intensă a sodiului acoperă, cînd acesta este prezent chiar în urme, culoarea violetă a potasiului. Privind flacăra printr-o sticlă albastră de cobalt, care absoarbe lumina galbenă, apare culoarea violetă, caracteristică potasiului.

Dacă se analizează flacăra cu ajutorul unui spectroscop obișnuit, se observă pe fond întunecos cîteva linii (fig. 7.5) a căror poziție în spectru este caracteristică pentru fiecare metal alcalin și permite identificarea.

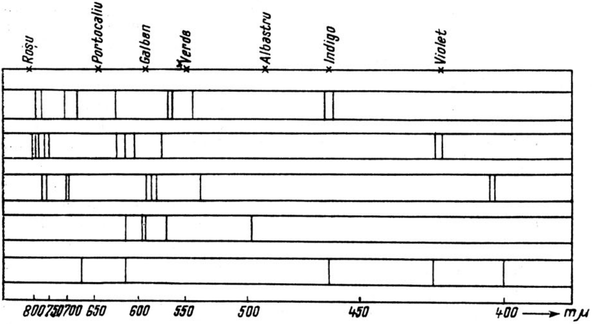


Fig. 7.5. Liniile caracteristice din spectrele metalelor alcaline, situate în domeniul vizibil.

Lungimile de undă a celor mai importante linii sînt:

Elementul	Li	Na	K	Rb	Cs
Lungimea de undă a liniei spectrale mai importante, mμ	670,78	589,59	766,49	780,02	852,11

Linia galbenă intensă, caracteristică sodiului poartă numele de linia *D*.

Spectrul obţinut prin încălzire la temperatura arzătorului de gaz obişnuit (aproximativ 1800°C) poartă numele de *spectru de flacără* şi este sărac în linii. Dacă încălzirea se face în arc electric (la o temperatură de cca 3000°C) şi se analizează lumina emisă cu ajutorul unui spectroscop cu prismă, cu putere de rezoluţie mare, se obţine aşa numitul *spectru de arc*, care este mult mai bogat în linii. În tabelul 7.3. sînt date lungimile de undă a liniilor aflate în domeniul vizibil al spectrelor de emisie a metalelor alcaline.

Tabelul 7.3

Liniile spectrale din domeniul vizibil (în mμ)

Litiu	Sodiu	Potasiu	Rubidiu	Cesiu
670,784	616,073	769,897	794,760	794,4
610,364	615,421	766,491	780,022	760,9
460,286	589,593	693,1	775,8	697,3
413,228	588,995	691,1	761,9	672,3
391,520	568,822	583,2	740,8	621,3
	498,124	581,2	629,8	455,535
		580,2	620,6	459,318
		578,3	421,6	
		404,5	420,2	

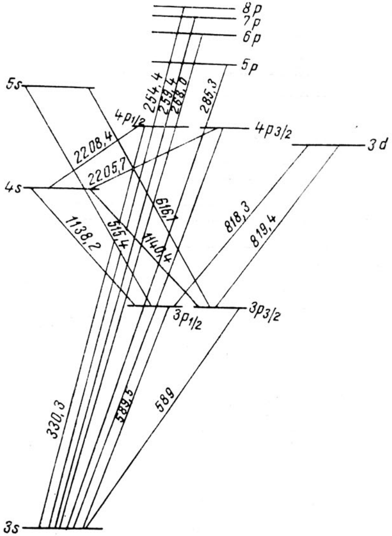


Fig. 7.6. Tranzițiile electrodului 3s în atomul de sodiu și lungimile de undă corespunzătoare acestor tranziții.

Spectrele de flacără și spectrele de arc ale metalelor alcaline aparțin excitării atomilor neutri. Sînt spectre monoelectronice tipice datorate tranzițiilor permise ale electronului de valență (fig. 7.6). După spectrul hidrogenului, cele mai simple spectre sînt ale metalelor alcaline. Ca și spectrul hidrogenului, spectrele metalelor alcaline sînt spectre de linii, liniile fiind grupate în serii.

În afară de spectrele de flacără și spectrele de arc, metalele alcaline pot da și spectre de scînteie. Acestea se obțin numai prin excitare cu energii foarte mari, corespunzînd unei temperaturi de peste 15 000°C. Sînt foarte bogate în linii și complet diferite de celelalte. Spectrele de scînteie a metalelor alcaline seamănă perfect cu spectrele gazelor rare și se datoresc ionilor monovalenți M^+. Aceasta a constituit o confirmare a faptului că prin expulzarea electronului periferic fiecare metal alcalin rămîne cu configurația electronică a gazului rar care-l precede în sistemul periodic. Trebuie să precizăm că o ionizare totală este greu de realizat, alături de ioni se găsesc și atomi, încît spectrul este de fapt de tip mixt, arc-scînteie.

2. **P r o p r i e t ă ț i c h i m i c e.** Proprietățile chimice ale metalelor alcaline sînt determinate, în cea mai mare parte, de ușurința cu care cedează electronul exterior. Sînt cele mai reactive și electropozitive elemente cunoscute. Reactivitatea, față de majoritatea substanțelor, crește cu creșterea numărului de ordine, deci de la litiu spre cesiu.

Primul potențial de ionizare avînd valori coborîte, metalele alcaline formează cu ușurință ioni monovalenți, M^+, cu o configurație de gaz rar, deci cu o polarizabilitate mică. Potențialul de ionizare de ordinul 2 are valori mult mai mari (v. tabelul 7.1). Energia necesară smulgerii unui nou electron din ionul M^+ nu poate fi furnizată în procesele chimice. Din această cauză, nu se cunosc stări de oxidare ale metalelor alcaline superioare stării I.

În seria tensiunilor electrochimice primele locuri din șirul elementelor care preced hidrogenul sînt ocupate de metalele alcaline; sînt cei mai puternici

agenţi reducători. În condiţii anhidre, puterea reducătoare creşte de la litiu la potasiu, în concordanţă cu potenţialele lor de ionizare, care reflectă tendinţa de a ceda electroni. Ţinînd cont de variaţia potenţialelor de ionizare, ne-am aştepta însă ca în seria tensiunilor electrochimice cesiul să fie situat înaintea tuturor metalelor alcaline, iar ultimul să fie litiul, cel mai puţin reducător. Se constată însă că în condiţii apoase potenţialul standard de oxidare al litiului este mai ridicat decît al sodiului şi potasiului, fiind aproximativ egal cu al cesiului. Valoarea ridicată a potenţialului standard de oxidare a litiului (v. tabelul 7.1) în soluţie se explică prin faptul că ionul de Li^+, avînd raza ionică cea mai mică, este mai puternic hidratat decît congenerii săi. Energia de hidratare a ionilor:

$$M^+ + aq \longrightarrow M^+aq$$

scade în seria metalelor alcaline de la litiu la cesiu. Dacă se determină potenţialele de electrod în condiţii anhidre, de exemplu din sărurile topite, se constată că într-adevăr valoarea acestora creşte de la litiu la cesiu.

Metalul	Li	Na	K	Rb	Cs
Potenţialul de electrod din topitură, în V......	2,1	2,4	2,6	2,7	2,9
Potenţialul de electrod în soluţie, în V......	3,0	2,71	2,92	2,99	3,02

1) Reacţia metalelor alcaline cu apa:

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2M^+ + 2OH^- + 2H$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

ilustrează bine acţiunea reducătoare în condiţii apoase, precum şi creşterea reactivităţii cu creşterea numărului atomic. Astfel, reacţia litiului cu apa decurge, relativ, puţin energic, datorită în parte şi punctului de topire mai ridicat pe care îl are, încît energia de reacţie nu este suficientă pentru a topi metalul şi a se realiza o suprafaţă mai mare de contact între litiu şi apă. Sodiul reacţionează energic cu apa şi căldura degajată topeşte metalul, care pluteşte sub formă de sfere mici la suprafaţa apei. Dacă micile sfere de sodiu topit sînt împiedicate în mişcarea lor, atunci se aprind şi ard cu flacără galbenă. Energia reacţiei dintre potasiu şi apă este atît de mare, încît hidrogenul degajat se aprinde în contact cu aerul. Rubidiul şi cesiul reacţionează şi mai energic cu apa decît potasiul. În aer umed metalele alcaline se acoperă cu un strat de hidroxid, care ulterior se carbonatează. Din cauza aceasta se păstrează sub petrol, eter de petrol, ulei de parafină, toluen etc.

2) Metalele alcaline reacţionează cu alcoolii, similar cu apa, dar mai puţin energic, cu degajare de hidrogen şi formare de alcoxizi:

$$2M + 2ROH \longrightarrow 2M^+ + 2RO^- + H_2.$$

Reacţia este folosită în multe procese de reducere din chimia organică.

3) În aer uscat, sau în oxigen, litiul nu este atacat, poate fi chiar topit în aer. La temperatură ridicată se aprinde însă în oxigen formînd oxidul de litiu, Li_2O, și urme de peroxid, Li_2O_2. Sodiul și potasiul se aprind în aer sau oxigen, la o ușoară încălzire, cu formare de peroxid de sodiu, Na_2O_2, respectiv de superoxid de potasiu, KO_2. Rubidiul și cesiul se aprind spontan, la temperatura camerii, în aer sau oxigen, și formează superoxizi.

4) Încălzite în atmosferă de hidrogen, metalele alcaline formează hidruri.

5) Pentru halogeni, care sînt elemente puternic electronegative, metalele alcaline au o deosebită afinitate, formînd halogenuri. În atmosfera de fluor sau de clor toate se aprind, la temperatura obișnuită, și ard cu flacără vie. Față de bromul lichid se comportă diferit: la temperatura camerei litiul și sodiul reacționează numai la suprafață, pe cînd potasiul, rubidiul și cesiul se combină cu explozie. Reacțiile cu iodul decurg violent numai cînd au loc la cald.

6) Cu azotul pur, complet uscat, litiul reacționează și formează la suprafață un strat de azotură de litiu, Li_3N, de culoare neagră-albăstruie. Reacția nu se produce în prezență de mari cantități de hidrogen sau de oxigen. Celelalte metale alcaline nu sînt atacate de azotul molecular, dar se combină cu azotul activ formînd, în funcție de condițiile de reacție, fie azoturi, M_3N, fie azide, MN_3.

7) Toate metalele alcaline se combină cu fosforul la cald cu formare de fosfuri; reacția potasiului cu fosforul are loc cu lumină. Reacționează la cald cu arsenul și rezultă arseniuri. Cu celelalte elemente din grupa VA (Sb, Bi) se combină numai la temperaturi ridicate.

8) Dacă se trece un curent de amoniac gazos peste un metal alcalin în stare topită, se formează amidura respectivă și se degajă hidrogen,

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

În stare topită, reacționează și cu hidrurile altor elemente din grupa a V-a, cum este PH_3, AsH_3, formînd fosfuri, M_3P, respectiv arseniuri, M_3As. Fosfurile metalelor alcaline rezultă și din reacția acestora cu halogenurile de fosfor, reacție care decurge mult mai energic decît cu PH_3; în unele cazuri (Na) chiar cu explozie. Alături de fosfură se fomează și halogenura metalului alcalin.

9) Metalele alcaline se combină cu sulful pentru a da sulfuri, M_2S. Primele trei metale alcaline se aprind în contact cu sulful topit, iar rubidiul și cesiul reacționează numai cu vaporii de sulf. Hidrogenul sulfurat formează cu metalele alcaline hidrosulfuri, MHS, și se degajă hidrogen.

10) Carbonul se combină direct numai cu litiul. Metalele alcaline reacționează la cald cu dioxidul de carbon dînd naștere la oxalații respectivi:

$$2M + 2CO_2 \longrightarrow M_2C_2O_4$$

La temperatură mai ridicată, dioxidul de carbon este redus de metalele alcaline pînă la carbon elementar. Reacționează la cald și cu oxidul de carbon, dînd compuși carbonilici.

11) Litiul este singurul metal alcalin care reacționează la cald cu siliciul și formează cristale violete închise de siliciură de litiu, de compoziția Li_6Si_2.

12) Metalele alcaline reacționează energic cu acizii (cele mai active reacționează cu acizii tari cu explozie), dînd naștere la săruri și hidrogen care se degajă.

Din proprietățile chimice, enumerate mai sus, reiese că și din punct de vedere chimic litiul se diferențiază de congenerii săi. De altfel, studiul sistemului periodic ne arată că, în afară de analogia care există între elementele situate pe aceeași coloană verticală a sistemului periodic, există și o analogie pe diagonală, în sensul că primul element dintr-o grupă principală se aseamănă ca proprietăți cu al doilea element din grupa principală următoare:

Li ⟍ Be ⟍ B ⟍ C

Na Mg Al Si

Similitudinea de comportare a elementelor aflate pe aceste diagonale se explică prin faptul că raza ionică în grupă crește cu numărul atomic, iar în perioada scade cu numărul atomic, ceea ce face ca raza ionică a elementelor de pe diagonală să se apropie și odată cu aceasta și acțiunea lor polarizantă devine asemănătoare. Raza ionică a litiului este 0,60 Å, iar a ionului de magneziu 0,65 Å (după *Pauling*).

Litiul manifestă o reactivitate chimică mai scăzută în raport cu elementele puternic electronegative (O_2, Cl_2, Br_2), dar față de elementele cu caracter electronegativ mai puțin pronunțat (H, C, Si) și cu volum atomic mic, litiul manifestă cea mai mare reactivitate. Această comportare este în concordanță cu faptul că energia de rețea a compușilor formați din cationi cu raza ionică mică și anioni cu rază ionică mică este mai mare decît energia de rețea a compușilor formați din ioni cu raze mai mari.

3. **Proprietăți fiziologice.** Sodiul și potasiul sînt elemente biogene; apar atît în regnul animal cît și în regnul vegetal. La animale predomină sodiul, iar potasiul predomină la plante. Timp îndelungat s-a crezut că sodiul lipsește din plante, pînă cînd a fost pus în evidență de *Bertrand* și colaboratorii săi.

În organismul animal există o diferență esențială între repartiția acestor două metale. Sodiul reprezintă cationul principal din lichidele interstițiale, pe cînd potasiul reprezintă principalul cation al țesuturilor. Dăm mai jos conținutul în sodiu și potasiu a cîtorva umori și țesuturi ale corpului uman adult:

	Plasma	*Sucul pancreatic*	*Globule roșii*	*Mușchi*
Na,g%	0,34	0,33	0,05	0,08
K,g%	0,02	0,02	0,60	0,42

Țesuturile active, bogate în celule glandulare, nervoase sau musculare, au un raport K/Na mai ridicat decît țesuturile de protecție sau de nutriție.

Sodiul este introdus în organismul animal în deosebi sub formă de clorură de sodiu. Necesarul zilnic al unui om adult este de 3—5 g NaCl și 2—3 g KCl.

Potasiul este introdus odată cu alimentele vegetale. Corpul animalelor ierbivore conţine mai mult potasiu decît cel al animalelor carnivore. Pentru a asigura conţinutul în sodiu al ierbivorelor, fără de care creşterea tinerelor animale este împiedicată, li se administrează direct sare.

În organismul animal sodiul se află sub formă de NaCl, $NaHCO_3$ şi NaH_2PO_4. Aceste săruri joacă un rol important în menţinerea presiunii osmotice şi ca sisteme tampon pentru menţinerea constantă a *p*H-ului diferitelor lichide. Potasiul se află în ţesuturi legat de substanţele proteice.

Ionii de potasiu au o acţiune antagonistă celor de sodiu; ionii de sodiu intervin în excitabilitatea şi contractibilitatea muşchilor, asigurînd cel mai bine refacerea acestora şi eliberarea acidului fosforic din combinaţiile organice fosforilate, pe cînd ionii de potasiu inhibă activitatea musculară. Sărurile de potasiu au o acţiune diuretică ce se opune acţiunii hidratante a sărurilor de sodiu.

Între ionii Na^+, K^+ şi Ca^{2+} din organismul animal există un echilibru absolut necesar pentru menţinerea proprietăţilor biologice cum sînt capacitatea contracţiei musculare, excitabilitatea inimii etc.

Dată fiind acţiunea antagonistă care există între ionii de sodiu şi ionii de potasiu, rezultă că, în doze mari, sărurile de potasiu au o acţiune toxică asupra animalelor superioare, ceea ce nu se întîmplă cu sărurile de sodiu. Un exces de săruri de potasiu determină o inerţie motrice a muşchilor, care încetează de a se mai contracta. Doza toxică este însă mare, 80 g KCl pentru un om adult.

În doze mari ionii de litiu sînt, de asemenea, toxici pentru organismul animal, mai toxici decît ionii de rubidiu. O doză zilnică de 0,02 g litiu/Kg produce moartea unui cîine în decurs de 15—20 de săptămîni. Acţiunea toxică pare a se localiza în rinichi. În doze mici sărurile de litiu au însă o acţiune terapeutică care se bazează pe proprietăţile lor diuretice şi capacitatea de a dizolva acidul uric. Săruri de litiu se întrebuinţează şi în tratamentul unor afecţiuni metabolice.

7.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Cu toate că reactivitatea metalelor alcaline este foarte mare, ceea ce îngreunează manipularea lor ca atare, sînt totuşi folosite din ce în ce mai mult în tehnică şi laborator, în deosebi litiul şi sodiul. În ceea ce priveşte compuşii metalelor alcaline, aceştia sînt întrebuinţaţi pe scară foarte largă, în cele mai variate domenii.

Litiul prezintă o importanţă tehnică deosebită pentru obţinerea aliajelor, deoarece adausul unei mici cantităţi de litiu îmbunătăţeşte mult calitatea acestora. Greutatea specifică fiind foarte mică, introducerea directă a litiului metalic în aliaje prezintă dificultăţi, căci pluteşte la suprafaţă. Din această cauză se introduce sub formă de diferite aliaje (Li-Be, Li-Ca, Li-Al, Li-Zn), care se pot obţine prin electroliza unui amestec de cloruri topite a metalelor respective. În metalurgie litiul serveşte şi ca agent de rafinare,

pentru îndepărtarea gazelor (hidrogen, oxigen, azot), precum și a altor impurități (P, C, As), cu care formează compuși nevolatili ce trec în zgură, și astfel se explică în majoritatea cazurilor formarea aliajelor de calități superioare.

Un aliaj de plumb cu 0,7% calciu, 0,6% sodiu și 0,09% litiu servește ca metal de lagăre. Adausul de litiu îi mărește duritatea, rezistența la deformație, și totodată micșorarea coeficientul de frecare. Drept component al aliajelor de aluminiu, litiul servește pentru a le mări rezistența mecanică și a îndepărta gazele din aliaje, fără a le impurifica. Litiul mărește rezistența la coroziune a aliajelor de Al-Zn. În acest scop se introduce de obicei împreună cu beriliul. *Skleronul* este un aliaj de aluminiu cu circa 12% Zn, 3% Cu, 0,6% Mn, pînă la 0,5% Fe, 0,5% Si și 0,08% Li. Aliajele de cupru cu litiu sînt în realitate mase metalice dezoxidate prin adausul unui aliaj Li-Ca; conținutul remanent în litiu și calciu este foarte mic, 0,005—0,008% Li și 0,005—0,01% Ca. Aceste aliaje de cupru au o mare plasticitate și conductivitate. De fapt, concomitent cu îndepărtarea oxigenului, are loc îndepărtarea și a altor impurități (S, N, H) care influențează în mod nefavorabil calitățile cuprului. Litiul servește la desulfurarea nichelului. Vaporii de litiu pot servi drept atmosferă de protecție la tratamentul termic al oțelurilor, pentru a împiedica oxidarea și decarburarea acestora. În laborator litiul servește la îndepărtarea azotului din gazele rare. O dispersie de litiu metalic în ulei de vaselină se întrebuințează drept catalizator în polimerizarea izoprenului.

Compușii de litiu se folosesc la fabricarea sticlei și a glazurilor pentru obiectele de porțelan. Săpunurile de litiu se întrebuințează ca adaus la lubrefianți. Amidura de litiu, $LiNH_2$, este un intermediar în industria farmaceutică. Hidrura de litiu și aluminiu este un reactiv important în chimie. Unele săruri de litiu, cum este carbonatul, salicilatul, citratul, sînt folosite în medicină în tratamentul artritei. Pe aceasta se bazează acțiunea terapeutică a unor ape minerale ce conțin săruri de litiu.

Sodiul fiind cel mai ieftin metal alcalin este cel mai mult folosit în tehnică. În metalurgie întrebuințările sodiului sînt mai reduse decît ale litiului. Se întrebuințează drept component al aliajelor de antifricțiune, pe bază de plumb. Sodiul metalic, și mai ales soluțiile de sodiu metalic în mercur (amalgam), se utilizează în chimia organică drept agenți reducători. Acțiunea reducătoare se poate grada alegînd concentrația în metal alcalin sau cantitatea de apă, ori cea de alcool. Aliaje de sodiu și potasiu, lichide la temperatura ambiantă, se întrebuințează în locul mercurului în termometrele pentru măsurarea temperaturilor ridicate. Un aliaj de sodiu și potasiu, în anumită proporție, se întrebuințează ca lichid de răcire în reactorii nucleari. În general, metalele alcaline în stare topită, din cauza conductibilității termice mari, se întrebuințează ca lichide transportoare de căldură. Sodiul se întrebuințează la confecționarea lămpilor monocromatice cu vapori de sodiu. Datorită marii afinități pentru halogeni, în special sodiul, dar și celelalte metale alcaline, se întrebuințează la obținerea altor metale, prin reducerea metalotermică a halogenurilor simple sau complexe ale acestora.

Mari cantități de sodiu servesc pentru fabricarea cianurii de sodiu, NaCN, a amidurii de sodiu, $NaNH_2$, a peroxidului de sodiu, Na_2O_2, a tetraetilplumbului și a alchilsulfonaților de sodiu. Sodiul servește și ca agent deshidratant, la uscarea solvenților organici. Pe scară largă se întrebuințează compușii

sodiului. Hidroxidul de sodiu, alături de hidroxidul de potasiu și hidroxidul de calciu, sînt bazele cele mai mult folosite în industrie și în laborator. Aceeași largă utilizare o are și carbonatul de sodiu, precum și alte săruri al acestui metal alcalin. Clorura de sodiu stă la baza industriei cloro-sodice.

Potasiul metalic, din cauza activității mari și a prețului mult mai ridicat decît al sodiului, are utilizări practice foarte limitate. Se întrebuințează ca și sodiul, la prepararea unor aliaje de plumb, la prepararea amalgamelor și a aliajelor cu sodiu, a căror aplicație a fost arătată mai sus. Potasiul servește la construirea celulelor fotoelectrice și în cercetările de laborator. Pe scară mai largă își găsesc aplicații compușii potasiului. O importanță colosală o au sărurile de potasiu, întrebuințate ca îngrășăminte în agricultură.

Rubidiul și cesiul, fiind metalele alcaline cu clarkurile cele mai mici, au costurile cele mai ridicate. În plus au o extremă reactivitate față de aerul atmosferic, ceea ce limitează foarte mult întrebuințarea lor. Timp îndelungat nu s-au obținut aliaje a acestor metale. S-a reușit pînă la urmă să se prepare prin electroliza unor săruri topite (cloruri, cianuri etc.) de rubidiu sau cesiu, utilizînd catozi din metalul topit cu care trebuie aliat metalul alcalin.

Dintre aliajele de cesiu, se întrebuințează în tehnica fotocatozilor aliajul de cesiu și stibiu, corespunzînd formulei $SbCs_3$ și care este un semiconductor. Combinațiile similare de rubidiu, $SbRb_3$, și de potasiu, SbK_3, sînt fotoconductori mai puțin sensibili. Rubidiul și mai ales cesiul metalic se întrebuințează la confecționarea celulelor fotoelectrice, confecționate din sticlă pe suprafața căreia se aplică un strat fotosensibil. Cesiul se întrebuințează și în tuburile catodice pentru a intensifica emisia de electroni a catodului.

7.5. COMBINAȚIILE METALELOR ALCALINE

Se cunoaște un număr imens de combinații ale metalelor alcaline. Covîrșitoarea majoritate a acestora sînt combinații de tip ionic. Se cunosc însă și compuși covalenți, cum sînt compușii organometalici. O tendință mai accentuată de a forma legături covalente o are litiul, din cauza acțiunii polarizante mult mai mari a ionului Li^+ decît cea a ionilor celorlalte metale alcaline.

Sărurile metalelor alcaline sînt substanțe incolore, dacă anionul nu este colorat. Marea majoritate sînt solubile în apă. Excepție fac sărurile de litiu, a căror solubilitate se încadrează în următoarea regulă generală propusă de *Sidgwick:* metalele alcaline cu număr atomic mic, și deci cu volum ionic mic, formează săruri mai puțin solubile cu acizi slabi, iar metale alcaline cu număr atomic mare formează săruri mai puțin solubile cu acizii tari. Astfel, carbonatul de litiu, Li_2CO_3, este foarte puțin solubil în apă, pe cînd carbonații celorlalte metale alcaline sînt solubili, carbonatul de cesiu, Cs_2CO_3, fiind cel mai solubil. Fosfatul de litiu, Li_3PO_4, este, de asemenea, insolubil în apă, iar ceilalți fosfați M_3PO_4 sînt solubili. Pe de altă parte, percloratul de litiu, $LiClO_4$, similar cu $Mg(ClO_4)_2$, este ușor solubil în apă, în timp ce $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$ au o solubilitate redusă, care scade de la K la Cs. Marea solubilitate a

sării de litiu cu anionul ClO_4^-, practic nepolarizabil, se atribuie marii tendinţe de solvatare a ionului Li^+.

Halogenurile de litiu, analog halogenurilor celorlalte metale alcaline, sînt solubile în apă, excepţie face numai LiF, care este insolubilă, la fel cu MgF_2 şi cu fluorurile metalelor alcalino-pămîntoase. Insolubilitatea fluorurei de litiu se explică prin energia de reţea mare, mai mare decît energia de hidratare a ionilor care o compun.

În soluţie apoasă, sărurile metalelor alcaline sînt practic total disociate în ioni, iar cationii sînt cu atît mai hidrataţi cu cît raza ionică este mai mică. Sărurile metalelor alcaline uşoare (Li, Na) conţin şi în stare cristalizată apă de hidratare. Sărurile metalelor alcaline grele (K, Rb, Ca) sînt în general anhidre, în afară de cazul că apa se leagă de anion.

Sărurile metalelor alcaline cu acizii slabi sînt puternic hidrolizate în soluţie apoasă, din care cauză soluţia prezintă o reacţie bazică.

Unele săruri de litiu (LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$) se dizolvă în solvenţi organici cu oxigen, cum este alcoolul, acetona sau eterul etilic. Această comportare reflectă, de asemenea, analogia dintre litiu şi elementele din grupa a doua principală (Mg şi metalele alcalino-pămîntoase). Solubilitatea în solvenţi organici poate fi datorită unui anumit procent de caracter covalent al legăturii, explicat prin acţiunea polarizantă mare a ionului Li^+. Din aceste soluţii, anumite săruri de litiu cristalizează cu molecule de solvent organic.

Diferenţa mare dintre raza ionică a litiului şi a celorlalte metale alcaline împiedică substituţia izomorfă. Litiul, spre deosebire de sodiu şi de potasiu, nu apare în mineralele feldspatice. Sulfatul de litiu, diferit de sulfaţii celorlalte metale alcaline, nu formează alauni.

Cu toate că există asemănări importante între compuşii metalelor alcaline de acelaşi tip, totuşi nu se pot enunţa reguli suficient de generale, care să permită să prevedem modul cum variază proprietăţile fizice într-o serie omoloagă de săruri, formată din acelaşi anion asociat cu diferiţi cationi ai metalelor alcaline, sau într-o serie omoloagă de anioni asociaţi cu acelaşi metal alcalin. După componenţii sărurilor, se observă fie o creştere, fie o scădere regulată a punctelor de topire sau a solubilităţii, cînd se trece de la litiu la cesiu, fie o variaţie ce trece printr-un maxim sau printr-un minim, fie o variaţie total neregulată.

7.5.1. HIDRURI

Hidrurile metalelor alcaline sînt compuşi binari, corespunzînd formulei generale MH. Se obţin de obicei prin combinarea directă a elementelor. Tehnica de preparare constă în trecerea unui curent de hidrogen printr-un tub de sticlă în care s-a introdus o nacelă de fier ce conţine un metal alcalin. Hidrura incoloră, lipsită de metal, se depune pe pereţii reci ai tubului. Temperatura la care trebuie încălzit metalul pentru ca să se producă reacţia:

$$M + 1/2\ H_2 \longrightarrow MH + Q$$

este de 600—700°C pentru a se forma hidrura de litiu, şi de aproximativ 350—400°C pentru a obţine hidrurile celorlalte metale alcaline. Hidrogenul

atomic reacţionează cu metalele alcaline la temperatura obişnuită şi formează hidruri.

Hidrura de litiu se formează şi din azotură de litiu prin încălzire în curent de hidrogen:

$$Li_3N + 3H_2 \longrightarrow 3LiH + NH_3$$

sau din siliciură de litiu încălzită peste 600° în curent de hidrogen:

$$Li_6Si_2 + 7H_2 \longrightarrow 6LiH + 2SiH_4$$

Hidrura de rubidiu se poate obţine din carbonatul de rubidiu prin încălzire cu magneziu, în curent de hidrogen.

Hidrurile metalelor alcaline sînt substanţe solide, incolore, cristalizate în sistemul cubic. Hidrura de litiu are uneori o tentă albăstruie, datorită urmelor indecelabile de litiu metalic. Toate hidrurile metalelor alcaline sînt compuşi ionici, alcătuiţi dintr-un cation alcalin şi din anionul H^- (ionul de hidrură). Electroliza hidrurii de litiu topite decurge în conformitate cu legile lui *Faraday* şi la anod se degajă hidrogenul, iar la catod se depune litiul metalic. Studiul roentgenografic a arătat o reţea ionică pentru hidrurile metalelor alcaline, cu celula elementară de acelaş tip cu al clorurii de sodiu. După unii autori, legătura Li-H ar fi mai mult covalentă decît ionică. *Ewing* şi *Seitz*, din calculul distribuţiei densităţii electronice, atribuie un caracter ionic numai de circa 35%, iar *Ahmed*, din datele furnizate de razele *X*, atribuie un caracter ionic numai de 25%.

Distanţa interionică creşte de la hidrura de litiu la hidrura de cesiu, după cum se poate vedea în tabelul 7.4, în care sînt redate cîteva caracteristici ale hidrurilor metalelor alcaline. Odată cu creşterea distanţei interionice scade şi stabilitatea hidrurilor. Cea mai stabilă dintre toate hidrurile metalelor alcaline este hidrura de litiu, singura care poate fi încălzită pînă la punctul de topire, 680°C, fără să se descompună; celelalte se descompun în elemente în jur de 450°C, înainte de a atinge temperatura de topire.

Hidrura de litiu are cea mai mare căldură de formare, apropiindu-se mai mult de hidrurile metalelor alcalino-pămîntoase, care sînt mai stabile decît hidrurile metalelor alcaline. Acest fapt a dus la concluzia în a afirma că litiul este mai reactiv faţă de hidrogen decît celelalte metale alcaline, ceea ce nu este corect, deoarece, cum s-a arătat mai înainte, litiul reacţionează cu

Tabelul 7.4

Unele proprietăţi fizice ale hidrurilor *MH*

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
Entalpia de formare, kcal/mol.	−21,6	−14,4	−14,24	−13	−13,5
Distanţa $M \longleftrightarrow H$, în Å...	2,04	2,44	2,85	3,02	3,19
Raza aparentă a H^-, în Å...	1,35	1,47	1,53	1,53	1,50
Densitatea în g/cm³, la 20°C.	0,82	1,38	1,47	2,60	3,67
Temperatura de topire, °C...	680	Se descompun			

hidrogenul numai la 600—700°, pe cînd celelalte reacţionează sub 400°. La reacţia metalelor alcaline cu hidrogenul are loc o mare contracţie a reţelei metalice; densităţile hidrurilor sînt mai mari decît a metalelor alcaline corespunzătoare.

Hidrurile metalelor alcaline sînt insolubile în solvenţi inerţi, dar hidrurile cele mai stabile se dizolvă în halogenuri topite. Hidrura de sodiu se dizolvă în NaOH topit.

S-au preparat şi compuşii metalelor alcaline cu deuteriu, *M*D, tot prin combinarea directă a elementelor componente. Absorbţia deuteriului are loc mai încet decît absorbţia hidrogenului, iar disociaţia compuşilor *M*D, la o temperatură dată, este întotdeauna mai pronunţată decît a hidrurilor *M*H. Sub acţiunea hidrogenului se realizează foarte uşor un schimb între deuteriu şi hidrogen, stabilindu-se următorul echilibru:

$$H_2 + MD \rightleftharpoons HD + MH$$

Celula elementară a compuşilor cu deuteriu, *M*D, este de acelaşi tip ca şi a hidrurilor *M*H.

Din punct de vedere chimic, se constată că, la temperatura obişnuită, hidrura de litiu este mult mai stabilă faţă de o serie de reactivi decît hidrurile celorlalte metale alcaline. La temperatură ridicată devine însă la fel de reactivă. În general activitatea chimică a hidrurilor creşte de la Na la Cs.

Cu apa reacţionează toate hidrurile metalelor alcaline la rece, cu degajare de hidrogen şi formare de hidroxid alcalin:

$$MH + H_2O \longrightarrow MOH + H_2$$

În reacţia hidrurii de litiu cu apa cantitatea de hidrogen degajată, raportată la greutatea hidrurii de litiu intrată în reacţie, este foarte mare, ceea ce face ca LiH să constituie o sursă practică de obţinere a hidrogenului.

Reacţionează cu alcoolii, similar cu apa, dînd naştere la alcoxizi şi hidrogen:

$$MH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OM + H_2$$

Cu amoniacul lichid reacţionează cu degajare de hidrogen şi formare de amidură:

$$MH + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + H_2$$

La temperatura obişnuită hidrura de litiu nu este atacată de halogeni şi de HCl gazos uscat: încălzită se aprinde în contact cu aceste substanţe. Hidrurile celorlalte metale alcaline se aprind spontan în atmosferă de fluor sau clor. Hidrura de sodiu este stabilă în vapori de brom. Acidul clorhidric reacţionează la cald cu hidrurile. Reacţiile decurg după următoarele scheme:

$$MH + Cl_2 \longrightarrow MCl + HCl$$

$$MH + HCl \longrightarrow MCl + H_2$$

Diferenţa de reactivitate dintre hidrura de litiu şi hidrurile celorlalte metale alcaline se constată şi în comportarea faţă de oxigen. Hidrura de litiu

nu reacţionează la rece cu oxigenul, dar încălzită pînă la roşu se aprinde în oxigen. Hidrura de sodiu se aprinde la 230°, iar hidrurile metalelor alcaline grele, KH, RbH, CsH, se aprind spontan în oxigen uscat, la temperatura obişnuită.

Hidrurile metalelor alcaline reacţionează cu dioxidul de sulf, Hidrura de litiu reacţionează la uşoară încălzire, cu formare de ditionit şi degajare de hidrogen:

$$2\,M\mathrm{H} + 2\mathrm{SO_2} \longrightarrow M_2\mathrm{S_2O_4} + \mathrm{H_2}$$

Hidrura de sodiu reacţionează, la temperatura obişnuită, cu dioxidul de carbon dînd naştere la formiat, iar peste 80°C formează oxalat şi se degajă hidrogen:

$$\mathrm{NaH} + \mathrm{CO_2} \longrightarrow \mathrm{HCOONa}$$

$$2\,\mathrm{NaH} + 2\mathrm{CO_2} \longrightarrow (\mathrm{COONa})_2 + \mathrm{H_2}$$

la fel se comportă şi hidrura de potasiu. Aceasta din urmă reacţionează şi cu monoxidul de carbon, formînd formiat, cu separare de cărbune:

$$\mathrm{KH} + 2\,\mathrm{CO} \longrightarrow \mathrm{HCOOK} + \mathrm{C}$$

Hidrura de litiu reduce la temperatură ridicată aproape toate clorurile metalice, reacţia e uneori violentă. Cu azotul reacţionează la cald dînd azotura de litiu, Li_3N.

O serie de reacţii, deosebit de interesante, ale hidrurilor alcaline cu diferiţi compuşi ai borului, au fost descoperite de *Schlesinger*. Hidrurile alcaline reacţionează cu esterii borici şi formează alcoxiborohidruri, de formulă $M\mathrm{HB(OR)_3}$, în care $R{=}CH_3$, C_2H_5 etc. Aceşti compuşi, sau chiar hidrurile alcaline ca atare, reacţionează cu diboranul, B_2H_6, pentru a forma borohidruri, $M[\mathrm{BH_4}]$, foarte stabile. Borohidrura de sodiu, $Na[BH_4]$ poate fi recristalizată din apă. Se cunosc şi alte hidruri complexe ale metalelor alcaline, care sînt, ca şi hidrurile simple, agenţi reducători energici. O importanţă deosebită prezintă tetrahidruroaluminatul de litiu, $Li[AlH_4]$.

Hidrura de sodiu este, alături de hidrura de litiu, cea mai importantă hidrură a metalelor alcaline. Ea înlocuieşte sodiul în unele reacţii din chimia organică: reacţii de condensare, sinteze de amino-acizi sau cetone, reacţia de polimerizare a butadienei. Hidrura de sodiu dizolvată în sodiu topit este un agent de decapare pentru metalele care nu sînt atacate de sodiu topit pînă la 350°, cum este fierul, oţelul, nichelul, cobaltul, avînd proprietatea de a reduce oxizii, de exemplu:

$$\mathrm{Fe_3O_4} + 4\mathrm{NaH} \longrightarrow 3\mathrm{Fe} + 4\mathrm{NaOH}.$$

7.5.2. COMPUŞI CU OXIGENUL

Prin arderea metalelor alcaline în aer sau oxigen, la presiunea atmosferică, numai litiul formează oxidul normal Li_2O, sodiul formează peroxidul, Na_2O_2, iar potasiul, rubidiul şi cesiul formează superoxizi de forma $M\mathrm{O_2}$.

La temperatură şi presiune ridicată peroxidul de sodiu îşi îmbogăţeşte conţinutul în oxigen şi trece în superoxid: NaO_2. Este un exemplu elocvent de influenţa razei ionice asupra tipului de compus care se formează în aceleaşi condiţii. Stabilitatea crescîndă a peroxizilor şi superoxizilor cu creşterea razei ionice a metalului alcalin se datoreşte stabilizării anionilor mari cu cationi mari, prin efectele energetice de reţea. Oxizii normali conţin anionul O^{2-}, peroxizii anionul peroxidic O_2^{2-}, putînd fi consideraţi ca derivaţi ai apei oxigenate, iar superoxizii conţin anionul O_2^-.

Compuşii care se formează prin combinarea directă cu o cantitate nelimitată de oxigen reprezintă compuşii cei mai stabili ai metalelor alcaline respective. Pe diferite căi se pot însă obţine oxizii, peroxizii şi superoxizii (cu excepţia superoxidului de litiu) a tuturor metalelor alcaline (v. tabelul 7.5).

Tabelul 7.5

Compuşii metalelor alcaline cu oxigenul

Li	Na	K	Rb	Cs
Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2
(Li_2O_3)	(Na_2O_3)	(K_2O_3)	(Rb_2O_3)	(Cs_2O_3)
(LiO_2)	NaO_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
$(LiO_3 \cdot 4NH_3)$	(NaO_3)	KO_3	RbO_3	CsO_3

Se cunosc şi aşa-numitele ozonide, corespunzînd formulei MO_3, care conţin anionul O_3^-. Stabilitatea ozonidelor este, de asemenea dependentă de volumul atomic al metalului alcalin şi existenţa ozonidei de litiu, LiO_3 şi a ozonidei de sodiu, NaO_3, este nesigură. Unii autori menţionează şi existenţa oxizilor de compoziţie M_2O_3 (mai ales pentru rubidiu şi cesiu), care ar conţine anionul O_3^{2-}. Nu există însă nici o dovadă pentru existenţa acestui anion. Compuşii M_2O_3 sînt, aproape sigur, amestecuri de peroxid şi superoxid $(2KO_2 \cdot K_2O_2)$. Studiul reţelei cristaline confirmă existenţa celor două tipuri de anioni O_2^- şi O_2^{2-}, ceea ce ar explica şi culoarea închisă pe care o au presupuşii compuşi Rb_2O_3 şi Cs_2O_3, care sînt ambii de culoare neagră.

Din cauza caracterului puternic electropozitivă al metalelor alcaline, toţi compuşii acestora cu oxigenul sînt hidrolizaţi de apă, conform reacţiilor:

$$M_2O + H_2O \longrightarrow 2MOH$$

$$M_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2$$

1. Oxizii M_2O. Cel mai stabil dintre oxizii de acest tip este *oxidul de litiu*, Li_2O. Se formează prin arderea metalului în curent de oxigen, alături de mici cantităţi de peroxid, Li_2O_2. Se mai poate prepara prin descompunerea

la 800°C, în curent de hidrogen, a hidroxidului de litiu, a azotatului sau, cel mai bine, a carbonatului de litiu:

$$2LiOH \longrightarrow Li_2O + H_2O$$

$$4LiNO_3 \longrightarrow 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2$$

Se poate obține ușor monoxidul de litiu și prin încălzirea peroxidului, Li_2O_2, în aer, pînă la 300°C.

Obținerea celorlalți monoxizi, Na_2O, K_2O, Rb_2O și Cs_2O, în stare pură, reprezintă o problemă relativ grea. Se pot obține prin oxidarea metalelor respective într-o cantitate insuficientă de oxigen și distilarea în vid a metalului în exces. Oxidul de sodiu se formează în mici cantități, alături de Na_2O_2, și la arderea sodiului metalic în aer. În stare relativ pură se obține oricare din acești monoxizi prin reducerea la cald a peroxidului sau a hidroxidului cu metalul alcalin respectiv, de exemplu:

$$Na_2O_2 + 2\ Na \longrightarrow 2Na_2O$$

$$2NaOH + 2\ Na \longrightarrow 2Na_2O + H_2$$

Rezultate bune dă și reacția de reducere a azotiților sau a azotaților cu metalul alcalin corespunzător, conform schemei:

$$2NaNO_2 + 6Na \longrightarrow 4Na_2O + N_2$$

$$2KNO_3 + 10K \longrightarrow 6K_2O + N_2$$

Monoxidul de sodiu pur se poate obține încălzind, în vid, la 270—350°C, într-o nacelă de nichel, un amestec de azidă de sodiu și azotat sau azotit de sodiu:

$$5NaN_3 + NaNO_3 \longrightarrow 3Na_2O + 8N_2$$

$$3NaN_3 + NaNO_2 \longrightarrow 2Na_2O + 5N_2$$

monoxizii celorlalte metale alcaline se pot prepara în mod similar.

Monoxizii metalelor alcaline au structura cristalină de tipul antifluorinei. Anionul O^{2-} ocupă pozițiile ionilor de Ca^{2+}, fiind înconjurat de opt ioni M^+, iar cationul M^+ ocupă pozițiile ionului F^-, fiind înconjurat tetraedric de patru ioni O^{2-}. Excepție face numai Cs_2O, care este singurul oxid cunoscut ce cristalizează în rețea de tipul anti-$CdCl_2$.

Stabilitatea oxizilor M_2O scade cu creșterea masei atomice a metalului alcalin, după cum se poate constata din entalpiile de formare, date mai jos:

Monoxidul	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Entalpia de formare, k cal/mol	−142,3	−99,45	−86,2	−82,9	−82,1
Culoarea compusului	*alb*	*alb la rece; galben la cald*	*alb la rece; galben la cald*	*galben la rece; portocaliu la cald*	*portocaliu*

Cu creşterea masei atomice a metalului creşte şi volatilitatea monoxizilor. Oxidul de litiu topeşte peste 1700°C, oxidul de sodiu aublimă la 1270°C, iar Cs_2O se evaporă simţitor în jur de 550°, iar peste această temperatură începe să se descompună. Culoarea se intensifică cu creşterea masei atomice a metalului, trecînd de la alb (Li_2O, Na_2O) la galben (Rb_2O) pînă la portocaliu (Cs_2O). Culoarea variază şi în funcţie de temperatură. Trebuie să remarcăm însă că există indicaţii contradictorii, în literatura de specialitate, referitoare la culoarea, precum şi la alte caracteristici ale compuşilor metalelor alcaline cu oxigenul.

Monoxidul de litiu reacţionează relativ încet cu apa pentru a da naştere la hidroxidul de litiu, în timp ce toţi ceilalţi monoxizi alcalini reacţionează foarte energic, cu degajarea unei mari cantităţi de căldură. Oxidul de rubidiu, Rb_2O, şi Cs_2O se aprind în contact cu apa.

Oxidul de litiu nu este redus de hidrogen, de oxid de carbon şi nici de carbon. Oxidul de sodiu, încălzit în atmosferă de hidrogen, este redus la sodiu metalic:

$$2Na_2O + H_2 \longrightarrow 2Na + 2NaOH$$

Ceilalţi oxizi, K_2O, Rb_2O şi Cs_2O, recţionează cu hidrogenul dînd naştere la hidroxid şi hidrură. Temperatura la care are loc reacţia depinde de natura oxidului:

$$K_2O + H_2 \xrightarrow{t>200°C} KOH + KH$$

$$Rb_2O + H_2 \xrightarrow{180-250°C} RbOH + RbH$$

$$Cs_2O + H_2 \xrightarrow{170°C} CsOH + CsH$$

Încălzit între 250 şi 400°C, oxidul de potasiu suferă o disproporţionare trecînd în peroxid şi potasiu metalic, după reacţia:

$$2K_2O \longrightarrow K_2O_2 + 2K$$

Aceeaşi disproporţionare o suferă la încălzire Rb_2O şi Cs_2O.

Monoxizii alcalini, cu excepţia Li_2O, reacţionează toţi cu amoniacul lichid formînd hidroxid şi amidură:

$$M_2O + NH_3 \longrightarrow MOH + MNH_2$$

Nici unul din monoxizii alcalini nu are pînă în prezent o aplicaţie practică.

2. **Peroxizii,** M_2O_2. *Peroxidul de litiu,* Li_2O_2, se formează în mici cantităţi, alături de Li_2O, prin arderea litiului în curent de oxigen. În stare pură, se poate obţine din acţiunea apei oxigenate asupra unei soluţii saturate de LiOH, la 95°C, şi deshidratarea precipitatului cristalin, de compoziţie $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, format la adăugare de etanol, prin păstrare în exicator pe P_2O_5 timp de mai multe săptămîni.

Peroxidul de sodiu, Na_2O_2, se prepară industrial prin oxidarea sodiului în aer uscat, în vase de aluminiu. Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare albă-gălbuie, foarte higroscopică, care topeşte la 460°C fără descompunere.

Este stabil pînă la 500°C (după unii autori pînă la 600°C) apoi începe să se descompună. Studiile RES indică un conținut de aproximativ 10% superoxid.

Peroxizii celorlalte metale alcaline, K_2O_2, Rb_2O_2, Cs_2O_2, se pot obține prin încălzirea superoxizilor respectivi:

$$2MO_2 \longrightarrow M_2O_2 + O_2$$

Dacă printr-o soluție albastră de potasiu în amoniac lichid se trece un curent de oxigen, la temperatura de −50 pînă la −60°C, se formează, de asemenea, peroxid de potasiu. Operația trebuie efectuată foarte rapid și agitînd energic, pentru a evita formarea amidurii, care, împreună cu peroxidul, formează un amestec care detonează la cald. Dacă temperatura este mai ridicată de −50°C, peroxidul de potasiu este redus la K_2O. În amoniac lichid se pot prepara și peroxizii NaO_2, RbO_2 și CsO_2. În funcție de durata reacției, se formează M_2O_2 sau MO_2, sau, după unii autori, și M_2O_3. În general, se utilizează reacția în amoniac lichid pentru prepararea tipurilor mai puțin stabile de oxizi ai metalelor alcaline.

Peroxizii alcalini sînt compuși ionici, alcătuiți din ioni M^+ și O_2^{2-}. Măsurători de susceptibilitate magnetică, făcute pe Na_2O_2, arată că oxigenul este simplu legat de metal și de oxigen (Na—O—O—Na) Cercetările roentgenografice indică aceeași distanță interatomică în ionul O_2^- al peroxidului de potasiu ca și în peroxidul de bariu BaO_2, sau în apa oxigenată, H_2O_2.

Peroxizii metalelor alcaline sînt substanțe solide, de culoare albă sau slab gălbuie, ușor fuzibilă:

Peroxidul	Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2
Entalpia de formare, kcal/mol	—151,9	—119,2	—108,8	—107	—
P.t., °C	—	460	490	570	594
Culoarea compusului	*alb*	*alb-gălbui*	*alb*	*galben pal*	*galben pal*

O caracteristică a peroxizilor este de a forma *hidrați* bine cristalizați, iar cu apa oxigenată formează *aducți*. Astfel, prin recristalizarea rapidă a Na_2O_2 din apă cu gheață se formează *octahidratul* $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$, cristale incolore, ușor fuzibile. Același hidrat se formează adăugînd etanol, cu 30% H_2O_2, la o soluție concentrată de NaOH, la 15°C. De la peroxidul de sodiu s-a obținut și un *dihidrat,* $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$, precum și compusul $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$. Au fost semnalați apoi hidrați ai peroxidului de potasiu: $K_2O_2 \cdot 2H_2O$ și $K_2O_2 \cdot H_2O$, care s-au obținut prin adăugarea cantității stoechiometrice de apă la o suspensie de peroxid de potasiu în amoniac lichid. Primul este un compus alb, al doilea este colorat în roz; ambii se descompun prin păstrare în vid în superoxid de potasiu, hidroxid și apă. Păstrați în exicator peste un agent deshidratant (H_2SO_4), hidrații peroxizilor pierd apa de cristalizare.

Prin tratarea hidroxidului de potasiu cu apă oxigenată și evaporarea soluției în vid peste acid sulfuric, la −10°C, s-a obținut un produs alb, foarte

higroscopic, care corespunde formulei $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Acest compus, foarte instabil se descompune peste —10°C cu degajarea de oxigen.

Peroxizii de potasiu, de rubidiu şi de cesiu se oxidează în contact cu aerul, la temperatura ordinară, dînd naştere la superoxizi MO_2. Reacţia este rapidă, iar în contact cu amoniacul lichid se produce chiar la —50°C.

Peroxizii metalelor alcaline sînt agenţi oxidanţi energici, atît în soluţie cît şi în stare uscată. Substanţe uşor oxidabile, cum sînt sulful, cărbunele, pulberea de aluminiu, celuloza etc., în contact cu peroxidul de sodiu se aprind, reacţia putînd fi explozivă. Peroxidul de sodiu oxidează energic multe metale, de exemplu fierul este trecut în stare de oxidare VI, cu formarea anionului FeO_4^{2-}. Peroxidul de sodiu este folosit în chimia analitică la topiturile oxidante (amestec de Na_2O_2 şi Na_2CO_3), pentru dezagregarea minereurilor sulfuroase; sulful fiind trecut din stare S^{2-} la S^{6+}. Peroxizii reacţionează cu CO_2 eliberînd oxigen:

$$2M_2O_2 + 2CO_2 \longrightarrow M_2CO_3 + O_2$$

Faţă de agenţi oxidanţi energici, cum este de exemplu permanganatul de potasiu, peroxizii lucrează ca agenţi reducători.

Dintre toţi compuşii metalelor alcaline cu oxigenul singurul care are aplicaţii practice este peroxidul de sodiu, cel mai uşor de obţinut, cel mai stabil şi cel mai ieftin dintre toţi peroxizii M_2O_2. Reacţia dintre peroxidul de sodiu şi acidul sulfuric diluat serveşte la obţinerea apei oxigenate. Pe scară largă se întrebuinţează Na_2O_2 la prepararea băilor decolorante folosite în industria textilă. Se întrebuinţează, de asemenea, la decolorarea lemnului, oaselor, paielor, fildeşului, părului etc. Pe eliberarea de oxigen în interacţia dintre Na_2O_2 şi CO_2 se bazează folosirea peroxidului de sodiu în aparatele respiratorii ale pompierilor, scafandrilor, precum şi la reîmprospătarea aerului în încăperile închise (nave spaţiale, submarine etc.).

3. **Superoxizii.** MO_2. Prin combinarea directă a metalelor alcaline grele (K, Rb, Cs) cu oxigenul, la presiunea atmosferică, se formează superoxizii corespunzînd formulelor KO_2, RbO_2, CsO_2, Superoxidul de sodiu, NaO_2, se poate obţine numai în interacţia dintre Na_2O_2 şi oxigen la 500°C şi o presiune de 300 de atmosfere. Superoxidul de litiu, LiO_2, nu a putut fi izolat. Singurul indiciu pentru eventuala existenţă a acestui compus este asemănarea dintre spectrele de absorbţie a soluţiilor galbene care rezultă la oxidarea rapidă cu oxigen, la —78°C, a litiului, sodiului, respectiv potasiului, dizolvate în amoniac lichid.

Superoxizii sînt substanţe solide, cristalizate, foarte higroscopice, cu puncte de topire mai coborîte decît peroxizii corespunzători. Sînt substanţe colorate; culoarea se intensifică cu creşterea masei atomice a metalului alcalin şi în acelaşi sens K $\rightarrow$ Cs cresc punctele de topire:

Superoxidul	NaO_2	KO_2	RbO_2	CsO_2
Entalpia de formare, kcal/mol	—	—67,5	—68,5	—81,8
P.t., °C	—	380	412	432
Culoarea compusului	*galben*	*galben-închis*	*portocaliu*	*brun*

Culoarea superoxizilor se intensifică și cu creșterea temperaturii: KO_2 prin încălzire devine roșu-portocaliu, iar în stare topită este negru: RbO_2 topit este de culoare neagră-brună, iar CsO_2 este de culoare neagră în stare topită.

Inițial superoxizii au fost formulați ca *dimeri*, M_2O_4, dar rezultatele cercetărilor au infirmat această formulare. Compușii de forma M_2O_4 ar trebui să fie incolori și diamagnetici, ori superoxizii sînt intens colorați și paramagnetici. Paramagnetismul superoxizilor corespunde existenței unui electron neîmperecheat în molecula superoxizilor. Pentru prima dată *Pauling* a sugerat existența ionului O_2^-, cu un electron celibatar situat într-un orbital vacant de energie mare: $[:\ddot{O}\overset{\cdot}{=\!=}\ddot{O}:]^-$. Cercetările au confirmat existența ionilor discreți O_2^-.

Superoxizii, KO_2, RbO_2 și CsO_2, cristalizează în rețea tetragonală de tipul CaC_2, alcătuită din ioni M^+ și O_2^-. Superoxidul de sodiu are o structură cubică, din cauza unei dezordini în orientarea ionilor O_2^-, determinată de volumul ionic mai mic al sodiului.

Superoxizii sînt agenți oxidanți deosebit de energici; reacția de oxidare a anumitor substanțe fiind însoțită de o puternică explozie. Cu apa sau cu acizii diluați reacționează violent.

Prin încălzirea puternică superoxizii se disociază, trecînd în oxizi mai săraci în oxigen; de exemplu CsO_2 se descompune în oxigen și Cs_2O_3 de culoare neagră, care trebuie privit ca un amestec $2CsO_2 \cdot Cs_2O_2$.

4. **Ozonidele** MO_3. *Kikolskii*, *Bagdasaryan* și *Kazarnovskii* au obținut ozonidele NaO_3, KO_3, RbO_3 și CsO_3, lăsînd să acționeze, la $-60°C$, asupra hidroxizilor corespunzători anhidrii, în stare fin divizată, un amestec de oxigen cu 8—9% ozon:

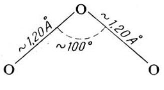
$$3MOH + 2O_3 \longrightarrow 2MO_3 + MOH \cdot H_2O + 1/2\ O_2$$

După extragere cu amoniac lichid și evaporare la sec rămîne un produs intens colorat, corespunzînd formulei MO_3.

Ozonida	KO_3	RbO_3	CsO_3
Culoarea compusului	*roșie — portocalie*	*portocalie*	*portocalie*

După unii autori, din acțiunea ozonului asupra soluțiilor de litiu în amoniac lichid s-ar forma o ozonidă de compoziție $LiO_3 \cdot 4NH_3$.

Ozonidele sînt substanțe ionice, paramagnetice, care conțin anionul O_3^-, cu un electron impar, avînd următoarea structură:



Cristalizează în rețea de tipul azidelor MN_3. Sînt solubile în amoniac lichid și soluția conduce curentul electric, ceea ce confirmă caracterul ionic al ozonidelor.

Ozonidele sînt substanțe puțin stabile și extrem de reactive. Stabilitatea variază tot în funcție de volumul atomic al metalului. Cea mai stabilă

este ozonida de cesiu, care se descompune la temperatura ordinară în decurs de 28 de zile, iar cea mai puţin stabilă este KO_3, care se descompune în 11 zile. Prin descompunere se transformă în superoxid şi oxigen:

$$2MO_3 \longrightarrow 2MO_2 + O_2$$

Din acţiunea apei asupra ozonidelor se degajă oxigen. Reacţia este foarte violentă şi însoţită de o luminiscenţă. Cu acidul sulfuric diluat are loc reacţia:

$$2MO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow M_2SO_4 + H_2O + 5/2O_2.$$

7.5.3. HIDROXIZI

Metode de obţinere. Hidroxizii metalelor alcaline, corespunzînd formulei generale MOH ,se numesc adesea şi baze caustice, din cauza acţiunii corozive pe care o au asupra pielii. Fiind substanţe foarte reactive, nu apar libere în natură, se prepară prin diferite metode chimice sau pe cale electrolitică.

1) Se pot obţine în reacţia dintre un metal alcalin şi apă:

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2$$

Metoda se întrebuinţează foarte rar, numai pentru obţinerea hidroxizilor foarte puri.

2) Compuşii metalelor alcaline cu oxigenul reacţionează cu apa dînd naştere la hidroxizi.

3) O reacţie, cu aplicaţii practice, este reacţia de dublu schimb între o sare a unui metal alcalin şi un hidroxid alcalino-pămîntos, capabil să dea o sare alcalino-pămîntoasă greu solubilă: carbonat, sulfat, fosfat, borat etc.:

$$M_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow 2MOH + BaSO_4$$

$$M_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2MOH + CaCO_3$$

O reacţie de acest tip stă la baza preparării hidroxidului de sodiu prin procedeul caustificării. Se aplică, de asemenea, pentru a prepara RbOH şi CsOH, în care caz se pleacă de la o soluţie fierbinte de Rb_2SO_4, respectiv Cs_2SO_4, care se tratează cu $Ba(OH)_2$. Se îndepărtează precipitatul de $BaSO_4$ prin filtrare, iar soluţia se evaporă la sec în capsule de argint, în absenţa dioxidului de carbon şi a aerului. Cu toate precauţiunile, este greu de a evita carbonatarea hidroxidului în timpul filtrării. Este preferabil ca aceşti doi hidroxizi să se prepare prin electroliza unei soluţii concentrate de Rb_2CO_3, respectiv Cs_2CO_3, cu un catod de mercur şi un anod de platină. Se formează amalgamul de rubidiu sau amalgamul de cesiu, a cărui conţinut în metal se poate calcula şi, tratînd apoi cu o anumită cantitate de apă, lipsită de aer şi de dioxid de carbon, se obţine o soluţie de hidroxid de concentraţie dorită. În timpul electrolizei catodul trebuie agitat continuu, deoarece amalgamul de Rb şi cel de Cs difuzează greu în mercur, încît suprafaţa acestuia trebuie mereu reînoită. Din soluţiile apoase astfel obţinute, se poate separa RbOH, respectiv CsOH, prin evaporare în condiţiile menţionate mai sus.

Dintre hidroxizii metalelor alcaline cea mai mare importanţă practică o are în primul rînd hidroxidul de sodiu, NaOH, numit şi *sodă caustică* şi, în al doilea rînd, hidroxidul de potasiu, KOH, denumit tehnic *potasă caustică*. Deoarece hidroxidul de potasiu se obţine similar cu hidroxidul de sodiu, ne vom opri asupra metodelor de fabricare a acestui produs de largă întrebuinţare industrială. La ora actuală se folosesc două procedee pentru obţinerea hidroxidului de sodiu: procedeul caustificării carbonatului de sodiu şi procedeul electrochimic.

Procedeul caustificării reprezintă cea mai veche metodă de obţinere a hidroxidului de sodiu. Se bazează pe următoarea reacţie reversibilă dintre carbonatul se sodiu şi hidroxidul de calciu:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2NaOH + CaCO_3$$

Carbonatul de sodiu şi hidroxidul de sodiu fiind uşor solubile în apă, echilibrul reacţiei depinde de raportul dintre solubilitatea hidroxidului de calciu (puţin solubil) şi a carbonatului de calciu (practic insolubil). Cu creşterea concentraţiei în hidroxid de sodiu descreşte solubilitatea hidroxidului de calciu, pînă cînd la echilibru solubilitatea $Ca(OH)_2$ şi a $CaCO_3$ devin egale, ceea ce înseamnă că nici o cantitate de $Ca(OH)_2$ nu mai trece în soluţie. Din această cauză transformarea rămîne incompletă. La echilibru avem:

$$\frac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = K \quad \text{sau} \quad [OH^-]^2 = K[CO_3^{2-}]$$

Putem scrie: $\dfrac{[OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]^2} = K\dfrac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}]^2}$, de unde rezultă:

$$\frac{[OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \sqrt{\frac{K}{[CO_3^{2-}]}}$$

Se vede că odată cu scăderea concentraţiei în CO_3^{2-} creşte şi valoarea raportului $\dfrac{[OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$. Înseamnă că gradul de transformare este cu atît mai mare cu cît soluţia de carbonat de sodiu este mai diluată. Lucrînd cu o soluţie iniţială de carbonat de sodiu ce conţine 200 g/l, se poate realiza o conversie de 94—95% în NaOH. În acest caz, însă, şi soluţia de hidroxid de sodiu care se obţine este diluată şi consumul de combustibil pentru evaporare este mare. Pe de altă parte, dacă se lucrează cu soluţii prea concentrate mai apare inconvenientul de a se forma săruri duble, de forma $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ *(pirssonita)* şi $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$ *(gaylussita)*, care foarte greu pot fi din nou dizolvate în apă, cauzînd o pierdere de sodă şi de var.

Materiile prime de la care se pleacă în metoda caustificării sînt: (1) soluţia de sodă calcinată sau aşa-zisa leşie de sodă, rezultată la descompunerea termică, pe cale umedă, a dicarbonatului de sodiu brut, obţinut în procedeul *Solvay* şi (2) laptele de var, care se prepară în tambure rotative prin stingerea varului ars cu apă.

Procedeul electrolitic. Cea mai mare cantitate din necesarul mondial de hidroxid de sodiu şi hidroxid de potasiu se obţine în prezent prin electro-

liza soluţiilor apoase concentrate de NaCl, respectiv KCl. Metoda electrolitică a început să fie folosită la sfîrşitul secolului trecut şi s-a dezvoltat foarte repede.

Prin electroliza clorurii de sodiu (la fel decurge procesul şi în cazul KCl), care în soluţie apoasă este practic total disociată în ioni:

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

la anod se degajă clorul:

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow 2Cl \longrightarrow Cl_2$$

iar la catod hidrogenul, provenit din disociaţia apei:

$$2H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O$$

deoarece tensiunea de descărcare a ionilor de hidrogen, în mediu bazic şi pe un catod de fier, este mai mică decît a ionilor Na^+. La anod ar trebui de fapt să se degaje oxigenul, provenit prin descompunerea apei, întrucît tensiunea de descărcare a oxigenului este mai mică decît a clorului. Însă, din cauza supratensiunii mari a oxigenului în contact cu materialul din care este confecţionat anodul (grafit), se degajă aproape exclusiv clorul, iar ionii de sodiu, împreună cu ionii de hidroxil, formează hidroxidul de sodiu.

În procedeul electrolitic trebuie evitat contactul dintre clorul degajat la anod şi soluţia de hidroxid de sodiu, pentru a nu avea loc reacţii secundare, care micşorează randamentul de curent şi impurifică soluţia de hidroxid. Din cauza diferenţei dintre mobilitatea ionilor aflaţi în soluţie (Na^+, Cl^-, H_3O^+, OH^-), soluţia catodică se îmbogăţeşte în ioni şi îşi măreşte greutatea specifică, pe cînd soluţia anodică sărăceşte în ioni. Dată fiind viteza mare de transport a ionilor OH^-, precum şi datorită difuziunii în urma scăderii concentraţiei, aceştia pătrund în spaţiul anodic. În spaţiul anodic clorul gazos se dizolvă în soluţia de clorură de sodiu şi reacţionează cu apa, formînd acid hipocloros şi acid clorhidric:

$$Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HClO + Cl^- + H_3O^+$$

Din cauza ionilor OH^- care au migrat în spaţiul anodic şi reacţionează cu ionii H_3O^+ pentru a forma apa, echilibrul reacţiei se deplasează mult spre dreapta. Pe lîngă aceasta, la anod reacţionează direct şi ionii OH^- cu clorul în stare născîndă, conform reacţiei:

$$2OH^- + 2Cl \longrightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

În mediu acid, ionii de hipoclorit reacţionează cu acidul hipocloros formînd ioni de clorat şi clorură:

$$ClO^- + 2HClO \longrightarrow ClO_3^- + Cl^- + 2H^+$$

De îndată ce temperatura se ridică sau pH-ul crește peste 4, ionii de hipoclorit sînt oxidați la ioni clorat:

$$6ClO^- + 3H_2O \longrightarrow 2HClO_3 + 4HCl + 3O + 6e^-$$

Pentru a reduce, pe cît posibil, difuziunea ionilor OH^-, se folosesc electrolizoare speciale, în care spațiul anodic este separat de cel catodic printr-un perete poros (diafragmă), iar soluția concentrată de clorură, care alimentează celula, se trece întotdeauna întîi prin spațiul anodic și pe urmă în cel catodic. Această deplasare în sens invers față de transportul ionilor OH^-, reprezintă un principiu important la toate celulele cu diafragmă, întrucît diafragma singură nu poate împiedica suficient de eficace migrarea ionilor OH^-. Un alt tip de celulă, bazat pe același principiu, este celula de electroliză cu clopot.

Pentru a evita reacțiile secundare, se folosește frecvent în industrie procedeul cu catod de mercur, bazat pe alt principiu. Față de catodul de mercur, hidrogenul are o supratensiune mare, ceea ce face ca potențialul său de descărcare să devină mai ridicat decît al sodiului. În consecință, prin electroliza unei soluții concentrate de clorură de sodiu, se descarcă în primul rînd ionii Na^+, care, împreună cu mercurul, formează amalgamul de sodiu:

$$Na^+ + e^- + nHg \longrightarrow Na.nHg$$

Amalgamul lichid, cu un conținut de aproximativ 1,5% Na, este lăsat să curgă în cuve de fier, unde reacționează cu apa:

$$Na.nHg + H_2O \longrightarrow NaOH + nHg + \frac{1}{2}H_2$$

Reacția este mult accelerată prin formarea unei pile electrice între amalgam și pereții de fier ai cuvei. Se obține o soluție de 25% NaOH, lipsită de NaCl, care se concentrează în vid și la urmă se încălzește la temperatură ridicată, în vase de fontă emailate sau de nichel, pînă la îndepărtarea completă a apei. Hidroxidul topit se toarnă sub formă de blocuri, bare sau perle, care se păstrează în absența apei și a dioxidului de carbon. Mercurul, rezultat prin descompunerea amalgamului, este condus în celula inițială de electroliză, fiind astfel recirculat în procesul de producție. Procedeul cu catod de mercur permite nu numai obținerea unor soluții mai concentrate de hidroxizi, dar și într-o stare de mai mare puritate.

Purificarea hidroxidului de sodiu, ca și a hidroxidului de potasiu, se poate face cu alcool, în care hidroxizii se dizolvă, pe cînd principalele impurități sînt insolubile.

Procedeele electrolitice de preparare a hidroxidului de sodiu din NaCl servesc ca metode industriale și pentru obținerea clorului, încît aspectele teoretice, precum și descrierea pe larg a proceselor care au loc și a instalațiilor sînt dezvoltate în volumul II (v. p. 118—122).

Procedeul celulelor cu diafragmă se aplică în țara noastră la Combinatul chimic Borzești, prevăzut cu una din cele mai moderne instalații din Europa. Procedeul cu catod de mercur se aplică pentru obținerea sodei caustice la Uzinele chimice din Turda, la Combinatul chimic Tîrnăveni și, de asemenea, la Combinatul chimic Borzești.

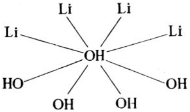
Hidroxidul de litiu, LiOH, se poate obţine prin electroliza unei soluţii apoase de LiCl cu un catod de mercur. Amalgamul format este descompus de apă şi soluţia prin concentrare duce la formarea monohidratului $LiOH.H_2O$, care este produsul comercial. Cel mai bun procedeu pentru deshidratarea monohidratului este de a-l încălzi într-o nacelă de argint în curent de azot sau argon şi a ridica progresiv temperatura pînă la 300°C.

Proprietăţi fizice şi chimice. Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanţe albe, opace, foarte higroscopice (LiOH e mai puţin higroscopic), cu puncte de topire relativ coborîte.

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Entalpia de formare, kcal/mol	−116,55	−101,96	−102,02	−101,37	−100,2
P.t., °C	473	318,4	404	301	272,3
P.f., °C	—	1388	1327	—	—
Densitatea la 20°C, *g/cm³*	1,43	2,13	2,044	3,203	3,675
Solubilitatea la 20°C, g/100g H_2O	13	108	113	195	390

Sînt substanţe deosebit de stabile. La temperatură ridicată se volatilizează fără a se descompune, cu excepţia hidroxidului de litiu care se descompune la cald trecînd în oxid de litiu, Li_2O.

Hidroxizii metalelor alcaline formează reţele ionice, alcătuite din ioni M^+ şi OH^-. Hidroxidul de litiu formează o reţea stratificată, în care fiecare ion Li^+ este înconjurat tetraedric de patru ioni OH^-. O grupare hidroxil este legată pe de o parte de patru ioni de litiu, iar de altă parte de patru ioni de hidroxil din stratul următor:



Distanţa OH ⟷ OH este 3,60 Å, ceea ce arată că nu există legături de hidrogen. Celula elementară a hidroxidului de litiu este prezentată în figura 7.7 a, iar în figura 7.7 b se poate vedea alternarea planurilor reticulare. Un strat de ioni de litiu se află între două straturi de ioni OH^-. Într-un plan reticular numărul ionilor OH^- este jumătate din numărul ionilor de Li^+ al planului vecin, încît pe întregul cristal fiecărui ion Li^+ îi revine un ion OH^-. Se ştie că reţelele stratificate, fiind legate de existenţa unei puternice polarizări, se întîlnesc de obicei la compuşii elementelor tranziţionale, a căror cationi nu au structură de gaz rar. În cazul hidroxidului de litiu, acţiunea polarizantă

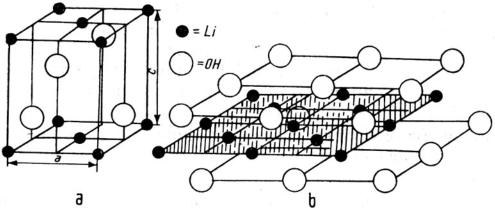


Fig. 7.7. Celula elementară a hidroxidului de litiu (*a*) și succesiunea planelor reticulare (*b*).

mare a ionului Li^+ asupra anionului OH^- este determinată de raza ionică foarte mică pe care o are.

Hidroxizii celorlalte metale alcaline prezintă două modificații: o modificație stabilă la temperatura obișnuită și o altă modificație stabilă la temperatură ridicată. Punctele de transformare sînt:

	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Punctul de transformare, °C	299,6	242	245	223

Modificația hidroxidului de sodiu, stabilă la temperatura obișnuită, este o formă ortorombică, căreia i s-a atribuit o structură similară cu cea a Tl I (încă neconfirmată), în care fiecare ion Na^+ are cinci vecini OH^- mai apropiați (2, 4 Å), situați în cinci din vîrfurile unui octaedru regulat și alți doi vecini OH^-, în direcția octaedrelor apropiate care însă nu se ating, aflați la distanță de 3,70 Å. În apropierea punctului de topire hidroxidul de sodiu adoptă forma cubică, cu rețea de tipul NaCl.

Hidroxidul de potasiu prezintă o varietate ortorombică stabilă pînă la 242°, în care fiecare ion K^+ este înconjurat de un octaedru distorsionat de atomi de oxigen. Grupele OH, cu o simetrie polar-cilindrică (fiecare ion OH^- este un dipol cu sarcina negativă aproape de centrul atomului de oxigen și sarcina pozitivă la atomul de hidrogen), formează un lanț în zig-zag. Distanța OH ↔ OH este 3,35 Å, ceea ce indică lipsa legăturilor de hidrogen. Peste 242°C forma ortorombică trece în formă cubică cu rețea de tipul clorurii de sodiu. Creșterea simetriei cristaline se explică fie prin faptul că în urma creșterii temperaturii ionii OH^- dobîndesc, prin rotație, o simetrie sferică, fie că forma cubică provine în urma modului special în care se orientează dipolii OH^-.

Cu excepția hidroxidului de litiu, care este mai puțin solubil, toți hidroxizii metalelor alcaline sînt foarte ușor solubili în apă și în alcooli. Dizolvarea în apă este însoțită de degajarea unei mari cantități de căldură, datorită hidratării ionilor și tot din această cauză soluțiile prezintă o viscozitate, care crește cu creșterea concentrației. Dacă se compară viscozitățile soluțiilor de aceeași concentrație, se constată, de exemplu, că soluțiile de KOH au o viscozitate mai mare decît cele de RbOH, datorită hidratării mai puternice

a ionilor K^+, cu rază ionică mai mică. Din soluție apoasă se pot separa diferiți *cristalohidrați*:

$$LiOH.H_2O; \quad LiOH.2H_2O; \quad LiOH.3H_2O;$$

$$NaOH.H_2O; \quad NaOH.2H_2O; \quad NaOH.3\tfrac{1}{2}H_2O,$$

$$NaOH.4H_2O; \quad NaOH.5H_2O; \quad NaOH.7H_2O;$$

$$KOH.H_2O; \quad KOH.2H_2O; \quad KOH.4H_2O.$$

Unii din acești cristalohidrați cedează apa de cristalizare numai la temperatură ridicată, cum s-a putut vedea la obținerea hidroxizilor.

Dintre toți hidroxizii metalici, hidroxizii metalelor alcaline sînt bazele cele mai tari, bazicitatea crescînd cu creșterea numărului atomic al metalului. Aceasta nu înseamnă că LiOH, format în soluție prin dizolvarea Li_2O sau direct din litiu metalic și apă, nu este o bază de același ordin de tărie cu al hidroxizilor congenerilor săi. În soluții foarte diluate hidroxizii metalelor alcaline sînt discociați aproape 100%, în soluții mai puțin diluate intervin interacțiunile dintre ioni, ceea ce duce la o scădere a concentrației ionilor OH^-.

Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanțe deosebit de reactive. În stare topită atacă majoritatea metalelor, chiar platina și aurul. Nichelul și în special argintul, în absența oxigenului, rezistă cel mai bine. Hidroxidul de cesiu topit atacă însă la 500°C și argintul. Sticla și porțelanul sînt de asemenea atacate, fapt de care trebuie să se țină seama cînd se lucrează cu bazele caustice topite sau cu soluții foarte concentrate.

În stare topită, hidroxizii sînt reduși de unele metale cu eliberarea metalului alcalin, de exemplu hidroxidul de sodiu topit este redus de calciu, aluminiu, fier, iar la 670° și de cupru. Hidroxidul de potasiu topit este redus de beriliu, magneziu și fier. Cu aluminiul formează aluminat de potasiu și se degajă hidrogen. La temperatură ridicată hidroxizii metalelor alcaline sînt reduși și de cărbune.

Între un metal alcalin și hidroxidul altui metal alcalin poate avea loc o reacție reversibilă, ca în cazul:

$$Na + KOH \rightleftharpoons K + NaOH$$

Se pot obține, pe această cale aliaje a acestor două metale.

Hidroxidul de potasiu topit, în prezența aerului absoarbe încet oxigenul și formează cantități importante de K_2O_2 și KO_2. Hidroxidul de rubidiu și de cesiu formează RbO_2, respectiv CsO_2.

Hidroxizii metalelor alcaline, fiind substanțe foarte higroscopice, absorb vaporii de apă din atmosferă, iar cu dioxidul de carbon, în prezența umidității, formează carbonați. Cu oxidul de carbon formează formiați.

Hidroxizii solizi reacționează cu oxidul de azot formînd azotiți:

$$2MOH + 4NO \longrightarrow 2MNO_2 + N_2O + H_2O.$$

Sulful reacționează cu hidroxidul de sodiu la roșu dînd sulfură și tiosulfat, iar cu hidroxidul de potasiu formează trisulfură și tiosulfat:

$$6NaOH + 4S \longrightarrow 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

$$6KOH + 8S \longrightarrow 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$$

În mod similar decurge reacția cu seleniu.

Fluorul reacționează cu hidroxizii solizi la rece formînd fluorură, acid fluorhidric și ozon, iar clorul reacționează cu degajare de oxigen.

La trecerea clorului printr-o soluție apoasă, rece, de hidroxid se formează clorură și hipoclorit, cu bromul reacția decurge în mod analog, se formează bromură și hipobromit, iar cu iodul se formează hipoiodit și iodat.

Soluțiile de hidroxizi atacă aluminiul, zincul, staniul și plumbul. Fierul, nichelul și cuprul nu sînt atacate. Sulfurile de arsen, de stibiu, de staniu, se dizolvă în soluție de hidroxid de sodiu sau de hidroxid de potasiu, reacția avînd importanță în chimia analitică. Cu acizii formează săruri; reacția decurge în multe cazuri foarte energic.

Întrebuințări. Dintre hidroxizii metalelor alcaline cele mai largi aplicații le are hidroxidul de sodiu. Cantități enorme se întrebuințează în industria săpunului, a hîrtiei, a mătăsii artificiale, a celulozei. În industria coloranților se întrebuințează hidroxidul de sodiu la prepararea topiturilor oxidante, de exemplu, la prepararea alizarinei din acidul antrachinon sulfonic. Fabricarea aluminiului reclamă imense cantități de hidroxid de sodiu pentru dizolvarea bauxitei. Se întrebuințează pentru rafinarea uleiurilor minerale, a grăsimilor și a uleiurilor vegetale. Prin tratarea fibrelor de celuloză cu hidroxid de sodiu concentrat, acestea capătă un luciu ca al mătăsii și o rezistență mai mare, este așa numitul proces de mercerizare. Hidroxidul de sodiu servește la prepararea multor compuși anorganici și organici. În chimia analitică este un reactiv folosit în mod curent. Dată fiind importanța deosebită a hidroxidului de sodiu, producția mondială crește an de an.

După hidroxidul de sodiu, cel mai întrebuințat este hidroxidul de potasiu, deși la scară mult mai restrînsă, din cauza costului mult mai ridicat. Se întrebuințează la fabricarea săpunurilor speciale, numite săpunuri moi, din cauza consistenței pe care o au. Servește pentru prepararea topiturilor alcaline în chimia organică, la dezagregarea minereurilor de crom, la prepararea permanganatului de potasiu, precum și a altor compuși de potasiu. Se întrebuințează la absorbția dioxidului de carbon, iar datorită higroscopicității și la uscarea gazelor. Hidroxidul de potasiu este utilizat și la umplerea acumulatorilor alcalini. În acumulatorii cu capacitate electrică mare, se întrebuințează drept electrolit hidroxidul de litiu.

7.5.4. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

1. **Sulfuri.** Sulfurile metalelor alcaline, corespunzînd formulei generale M_2S, pot fi considerate ca săruri neutre ale acidului sulfhidric. Sînt substanțe ionice alcătuite din ioni S^{2-} și M^+. În stare pură sînt substanțe incolore, higro-

scopice, unele delicvescente. Sulfurile Li_2S, Na_2S, K_2S şi Rb_2S cristalizează în reţeaua anti-fluorinei: în locul ionilor Ca^{2+} se află anionii S^{2-}, iar în locul ionilor F^- se află cationii M^+. Coordinarea M/S este 4/8. Sulfura de cesiu, Cs_2S, are o structură cristalină, dar nu este izomorfă cu celelalte monosulfuri alcaline.

Sulfurile metalelor alcaline sînt uşor solubile în apă şi soluţia prezintă o puternică reacţie bazică din cauza hidrolizei:

$$M_2S + H_2O \rightleftharpoons MHS + MOH$$

În general este greu de a obţine sulfurile alcaline anhidre în stare de perfectă puritate. Sînt descrise mai multe metode de preparare, atît pe cale uscată, cît şi în soluţie:

1) Se pot obţine prin sinteză directă în vid din acţiunea vaporilor de sulf asupra metalului alcalin:

$$2M + S \longrightarrow M_2S$$

Reacţia este uneori violentă, cum este în cazul combinării litiului cu sulful, cînd se formează şi puţină polisulfură.

2) Din acţiunea cantităţii stoechiometrice de sulf asupra unei soluţii de metal alcalin în amoniac lichid. Dacă reacţia este condusă în condiţii bine precizate, se pot obţine monosulfuri în stare suficient de pură, în caz contrar sînt de obicei impurificate cu polisulfuri şi cu amidura metalului alcalin.

3) Se pot obţine sulfurile neutre amestecînd cantităţi echivalente dintr-o soluţie de hidroxid alcalin şi o soluţie de sulfură acidă:

$$MHS + MOH \longrightarrow M_2S + H_2O$$

4) Sulfura de sodiu, care este cea mai importantă sulfură alcalină, se prepară industrial prin reducerea sulfatului de sodiu cu cărbune, la o temperatură cuprinsă între 750–900°C:

$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2CO_2$$

Dacă temperatura depăşeşte 900°C, sulfura de sodiu reacţionează cu sulfatul de sodiu şi se formează dioxid de sulf. În locul cărbunelui se pot întrebuinţa şi alţi agenţi reducători, cum este oxidul de carbon, sau hidrogenul:

$$Na_2SO_4 + 4CO \longrightarrow Na_2S + 4CO_2$$

$$Na_2SO_4 + 4H_2 \longrightarrow Na_2S + 4H_2O$$

Metoda poate fi aplicată şi pentru obţinerea celorlalte monosulfuri, de exemplu Cs_2S se prepară reducînd sulfatul de cesiu cu un amestec de 20% hidrogen şi 70% azot.

5) Cu bune rezultate, se poate prepara sulfura de sodiu prin descompunerea termică a sulfurii acide de sodiu, precum și prin deshidratarea, în curent de azot sau hidrogen, a sulfurilor hidratate:

$$2NaHS \xrightarrow{500} Na_2S + H_2S$$

$$Na_2S \cdot 5H_2O \xrightarrow[(N_2)]{50^\circ} Na_2S + 5H_2O$$

$$Na_2S.9H_2O \xrightarrow[(H_2)]{200-300^\circ} Na_2S + 9H_2O$$

Sulfura de litiu se poate prepara încălzind în curent de hidrogen compusul $LiHS.C_2H_5OH$. Aceste metode nu se pot însă aplica în cazul monosulfurii de potasiu.

6) Pentru obținerea sulfurii de rubidiu și a sulfurii de cesiu se recomandă încălzirea cu sulf topit a sulfurilor acide respective. O altă metodă menționată este din metal și sulfură de mercur (II). Are avantajul, față de combinarea directă a elementelor, că nu se pot forma polisulfuri. Mercurul format și excesul de rubidiu sau cesiu sînt îndepărtate prin volatilizare.

Sulfurile alcaline în contact cu aerul umed hidrolizează încetul cu încetul și apoi se oxidează trecînd în polisulfuri. Încălzite în aer, pînă la o anumită temperatură, sulfura de potasiu și sulfura de cesiu se aprind. Agenții oxidanți, cum sînt oxigenul, ozonul, le oxidează. Sulfura de litiu este oxidată de oxigen la 300° și transformată cantitativ în Li_2SO_4. Sulfura de sodiu este oxidat de oxigen exclusiv la tiosulfat:

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH$$

Sulfura de potasiu se oxidează mai ușor decît cea de sodiu. Oxidarea cu ozon duce la formarea de sulfit:

$$Na_2S + O_3 \longrightarrow Na_2SO_3$$

Halogenii atacă monosulfurile, transformîndu-le în halogenuri, cu punere în libertate de sulf. Acizii le descompun punînd în libertate hidrogen sulfurat.

Cu excepția Li_2S, toate celelalte *monosulfuri alcaline formează cristalohidrați*. În funcție de condițiile de preparare, de temperatură, presiune, s-au putut identifica următorii hidrați:

$Na_2S.5H_2O$	$K_2S.2H_2O$	$Rb_2S.4H_2O$
$Na_2S.9H_2O$	$K_2S.5H_2O$	$Cs_2S.4H_2O$
	$K_2S.12H_2O$	

Tetrahidratul de rubidiu se obține precipitînd cu alcool și eter o soluție ce conține același număr de moli de RbHS și RbOH. Pentahidratul de potasiu este foarte delicvescent, dar în aer uscat devine efluorescent și se transformă în $K_2S.2H_2O$.

Dintre sulfurile alcaline, singura care se prepară la scară industrială este Na_2S. Serveşte la reducerea nitroderivaţilor în procesul de preparare a coloranţilor de sulf, şi în tăbăcărie ca depilator.

2. **Sulfuri acide,** MHS. Elementele cele mai electropozitive sînt singurele care formează sulfuri acide. Se cunosc numai sulfurile acide ale metalelor alcaline şi ale metalelor alcalino-pămîntoase, ultimele nu s-au putut obţine în stare anhidră, numai sub formă de cristalohidraţi.

Sulfurile acide ale metalelor alcaline sînt substanţe albe sau incolore, solubile în apă şi foarte higroscopice. În cazul sulfurii acide de cesiu, CsHS, s-a obţinut o singură formă cristalină, care are structura α-CsCl, la fel ca alte săruri ale cesiului: CsBr, CsI, CsCN, $CsNO_3$ (la 200°). Dimensiunile celulei elementare ale CsHS sînt aceleaşi ca ale CsBr, încît anionul SH^- apare cu o simetrie sferică şi cu aceeaşi rază ca ionul Br^-. Sulfurile acide NaHS, KHS şi RbHS există în două forme cristaline. La temperatura obişnuită formează cristale romboedrice de tipul calcitei, care prin încălzire trec în reţea de tipul clorurii de sodiu (tabelul 7.6) În modificaţia stabilă la temperatură joasă ionul SH^- are o simetrie mai joasă decît la temperatură ridicată şi o structură plană. Este probabil că protonul se roteşte în jurul atomului de sulf într-un singur plan, formînd o grupare anizotropă, analoagă anionului planar CO_3^{2-} din calcită.

Tabelul 7.6

Structura sulfurilor acide MHS

Substanţa	NaHS KHS RbHS	CsHS
Forma stabilă la temperatură joasă	Structură romboedrică	Structura de tipul α-CsCl
Temperatura de tranziţie	90° \| 160 – 170° \| t>200°	
Forma stabilă la temperatură ridicată	Structură tip NaCl	

1) Sulfurile acide se formează prin saturarea cu hidrogen sulfurat a unei soluţii apoase de hidroxid alcalin:

$$MOH + H_2S \longrightarrow MHS + H_2O$$

2) În stare pură se pot obţine din acţiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluţii alcoolice de alcoolat:

$$C_2H_5OM + H_2S \longrightarrow MHS + C_2H_5OH$$

3) Cu excepţia sulfurii acide de sodiu, toate celelalte pot fi preparate din acţiunea hidrogenului sulfurat gazos asupra metalului:

$$M + H_2S \longrightarrow MHS + 1/2\ H_2$$

Pentru a obţine pe această cale RbHS se lucrează în toluen. În cazul sodiului reacţia dă un amestec de NaHS şi Na_2S.

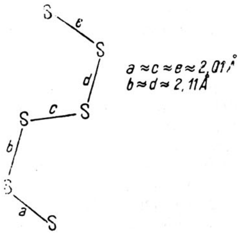


Fig. 7.8. Structura anionului S_6^{2-} în Cs_2S_6.

4) Sulfura acidă de sodiu se prepară tehnic din acțiunea hidrogenului sulfurat asupra sulfurii neutre de sodiu, sau prin reacție de dublu schimb între sulfura acidă de bariu și sulfatul de sodiu:

$$Ba(HS)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaHS + BaSO_4$$

Este o pudră albă, care la 80° devine galbenă, la 100° portocalie, iar în stare topită este de culoare neagră. Formează mai mulți hidrați: $NaHS.1,5H_2O$; $NaHS.2H_2O$ și $NaHS.3H_2O$.

3. **Polisulfuri.** Se cunosc un mare număr de polisulfuri a metalelor alcaline, corespunzînd formulei generale M_2S_x, în care $x = 2—6$ și uneori chiar mai mare. Polisulfurile în care x are valoare mare sînt relativ puțin stabile în soluție, avînd loc formarea unui echilibru între un amestec de polisulfuri inferioare, concomitent cu separarea unei anumite cantități de sulf. Sînt compuși ionici, ce conțin în rețea ionul S_x^{2-}. Pînă la ora actuală nu se cunoaște aranjarea atomilor de sulf în diferiții ioni S_x^{2-}. Studiul hexasulfurii de cesiu a dus la aranjamentul arătat în figura 7.8.

Tendința de a lega un număr cît mai mare de atomi de sulf crește în general, de la litiu la cesiu. În cazul litiului, polisulfura cu numărul maxim de atomi de sulf este Li_2S_4, iar în cazul cesiului este Cs_2S_6. Metalele alcaline formează două polisulfuri cu stabilitate maximă: una este, pentru toate, *disulfura* M_2S_2, iar alta este *tetrasulfura*, M_2S_4, pentru litiu și sodiu, și *pentasulfura*, M_2S_5, pentru potasiu, rubidiu și cesiu. Analiza termică a sistemelor $M_2S—S$ a condus la diagrame care indică formarea a opt polisulfuri în cazul sodiului și a șase polisulfuri în cazul potasiului, rubidiului și cesiului. Studiul sistemului $Li_2S—S$ indică numai două sulfuri stabile la presiunea atmosferică: Li_2S și Li_2S_2. Polisulfurile aceluiași metal se deosebesc prin temperaturile de topire și prin volumele moleculare, care diferă considerabil (de exemplu 72,2 cm³ pentru K_2S_2 și 134 cm³ pentru K_2S_6). Spectrele *Debye-Scherrer* marchează o variație mai puțin regulată.

Spre deosebire de monosulfuri care sînt incolore, polisulfurile sînt colorate în galben pînă la roșu-brun. Culoarea se intensifică, de obicei, cu creșterea numărului de atomi de sulf. Culoarea multor polisulfuri se modifică la încălzire, fenomenul fiind reversibil prin răcire. Astfel, disulfura de potasiu, K_2S_2, care este galbenă la temperatura obișnuită, încălzită în vid la 440° devine portocalie, la 500° roșie-violetă, iar la 520° topește formînd un lichid brun închis. Tetrasulfura de sodiu, Na_2S_4, de culoare galbenă deschisă, prin încălzire devine portocalie, iar în stare topită este roșie-brună.

Polisulfurile iau naștere pe diferite căi, atît pe cale uscată cît și în mediu lichid:

1) Se pot obține prin sinteză directă, din combinarea metalului topit cu cantitatea calculată de sulf, în absența aerului, de exemplu:

$$2Na + 3S \longrightarrow Na_2S_3$$

$$2K + 4S \longrightarrow K_2S_4$$

2) Prin combinarea unei sulfuri inferioare cu cantitatea calculată de sulf, în lipsa oxigenului:

$$Na_2S + S \xrightarrow[(N_2)]{500°} Na_2S_2$$

$$Na_2S + 4S \xrightarrow[(vid)]{500°} Na_2S_5$$

$$K_2S_5 + S \xrightarrow[(vid)]{250°} K_2S_6$$

3) Polisulfurile inferioare se pot obține prin descompunerea termică a polisulfurilor bogate în sulf sau prin reducerea acestora cu metalul alcalin respectiv:

$$Na_2S_4 + 2\,Na \longrightarrow 2Na_2S_2$$

4) Prin dizolvarea sulfului în soluția alcoolică anhidră a unei sulfuri acide:

$$2NaHS + 3S \longrightarrow Na_2S_4 + H_2S$$

E bine să se lucreze în atmosferă de hidrogen. Dintr-o soluție alcoolică de LiHS, prin tratare cu sulf, se depun la temperatura camerii cristale mici galbene, probabil monocline, de formulă $Li_2S_4 \cdot 2C_2H_5OH$.

5) Polisulfurile se formează și prin dizolvare, la fierbere, a sulfului într-o soluție alcoolică sau apoasă de monosulfură. Dintr-o soluție apoasă de monosulfură de rubidiu saturată cu sulf se separă Rb_2S_5. În mod similar se poate prepara Cs_2S_5.

6) O altă metodă de preparare a polisulfurilor constă în dizolvarea cantității stoechiometrice de sulf într-o soluție de metal alcalin în amoniac lichid. Astfel se poate prepara, Na_2S_2, K_2S_4 etc. Acțiunea sulfului asupra litiului dizolvat în amoniac lichid duce la formarea succesivă de Li_2S, Li_2S_2 și Li_2S_4.

Preparările dau deseori amestecuri de polisulfuri. Natura solventului poate favoriza, într-o anumită măsură, formarea unei anumite specii: de exemplu, K_2S_5 se poate obține în stare pură în etanol, pe cînd toluenul nu permite să se obțină un raport S/K superior la 4,73/2. De cele mai multe ori se pune problema separării polisulfurilor prin metode fizice.

Polisulfurile de sodiu și de potasiu au mare tendință de a forma hidrați. Din soluție hidro-alcoolică s-au izolat următorii *hidrați:*

$Na_2S_2 \cdot 6H_2O$	$K_2S_2 \cdot 3H_2O$
$Na_2S_3 \cdot 8H_2O$	$K_2S_3 \cdot H_2O$
$Na_2S_4 \cdot 6H_2O$	$K_2S_4 \cdot 2H_2O$
$Na_2S_4 \cdot 8H_2O$	$K_2S_4 \cdot 4H_2O$
$Na_2S_4 \cdot 11H_2O$	$K_2S_5 \cdot H_2O$
$Na_2S_5 \cdot 6H_2O$	

Polisulfurile de litiu formează foarte ușor solvați cu alcoolul. La temperatura de fierbere se separă numai $Li_2S_2 \cdot C_2H_5OH$, iar la temperatura camerei se separă $Li_2S_4 \cdot 2C_2H_5OH$.

Toate polisulfurile metalelor alcaline sînt descompuse de acizi cu separare de sulf și degajare de hidrogen sulfurat:

$$M_2S_x + 2HCl \longrightarrow 2MCl + H_2S + (x-1)S$$

Congenerii sulfului, seleniul și telurul, formează cu metalele alcaline compuși analogi, de formulă generală M_2Se, $MHSe$, M_2Se_x, M_2Te, $MHTe$ și M_2Te_x. Sînt tot compuși ionici, solubili în apă, și mulți sînt higroscopici. Entalpiile de formare sînt mai mici decît a compușilor corespunzători cu sulf, indicînd o stabilitate mai redusă. Poliseleniurile și politelururile sînt mai intens colorate decît polisulfurile.

7.5.5. COMPUȘI CU ELEMENTELE DIN GRUPA V A

Azoturi, M_3N. Litiul este singurul metal alcalin care reacționează cu azotul molecular pentru a forma azotura de litiu, Li_3N. Reacția are loc chiar la rece, dar numai la 450°C devine rapidă și cantitativă. La roșu combinarea se produce cu incandescență:

$$3Li + 1/2\ N_2 \longrightarrow Li_3N + 47{,}17\ \text{kcal}$$

Azotura de litiu este un produs roșu-brun sau violaceu, uneori cenușiu sau negru. Este în general destul de impură și conține fie metal liber, fie fier, provenit din nacela în care se prepară, ceea ce explică diferitele culori pe care le poate avea. Rețeaua azoturii de litiu este ionică, alcătuită din ioni M^+ și N^{3-}. Cristalele au o structură hexagonală, în care o treime din atomii de litiu au doi atomi de azot mai apropiați, la distanță de 1,94 Å, iar ceilalți cîte trei, la distanță de 2,11 Å. Atomii de azot sînt înconjurați, fiecare, de doi atomi de litiu aflați la distanță de 1,94 Å și alții șase la 2,11 Å.

Azotura de litiu atacă la cald multe metale. La temperatură ridicată atacă şi silicaţii. La temperatura camerei reacţionează energic cu apa, cu degajare de amoniac:

$$Li_3N + 3H_2O \longrightarrow 3LiOH + NH_3$$

La cald fixează hidrogenul, absorbţia fiind maximă la 250°, şi formează hidrură şi amidură de litiu:

$$Li_3N + 2H_2 \longrightarrow 2LiH + LiNH_2$$

La temperatură mai ridicată se formează imidura, Li_2NH.

Azoturile celorlalte metale alcaline nu s-au obţinut pînă azi în stare pură. Prepararea lor este delicată din cauza stabilităţii reduse. Stabilitatea scade cu creşterea masei atomice a metalului alcalin. Se pot obţine prin combinarea directă a metalului alcalin cu azot activat sub acţiunea descărcărilor electrice la presiune coborîtă. Se formează şi prin descompunerea termică menajată a azidelor sau reducerea acestora cu metalul alcalin respectiv:

$$KN_3 + 8K \longrightarrow 3K_3N$$

Azotura de rubidiu, Rb_3N, şi *azotura de cesiu,* Cs_3N, rezultă şi prin încălzirea hidrurilor în curent de azot.

Azotura de sodiu şi cea de potasiu, la temperatura camerei, sînt de culoare roşie, iar azotura de rubidiu şi azotura de cesiu sînt de culoare cenuşiu-verzuie. Toate sînt imediat descompuse de apă sau alcool, cu degajare de amoniac.

Azide, MN_3**.** Azidele metalelor alcaline sînt săruri incolore, cristaline, care pot fi preparate prin neutralizarea acidului hidrazoic cu un hidroxid alcalin, sau prin dizolvarea unui carbonat alcalin în acid hidrazoic:

$$MOH + HN_3 \longrightarrow MN_3 + H_2O$$

$$M_2CO_3 + 2HN_3 \longrightarrow 2MN_3 + CO_2 + H_2O$$

Azida de litiu se prepară, după *Curtius,* în reacţia de dublu schimb dintre sulfatul de litiu şi azida de bariu:

$$Li_2SO_4 + Ba(N_3)_2 \longrightarrow 2LiN_3 + BaSO_4$$

sau, se mai poate obţine, în amoniac lichid, din litiu şi azidă de amoniu:

$$Li + NH_4N_3 \longrightarrow LiN_3 + NH_3 + 1/2\ H_2$$

Azida de sodiu, NaN_3, şi *azida de potasiu,* KN_3, se pot prepara şi pe cale uscată, din acţiunea protoxidului de azot asupra amidurilor respective:

$$N_2O + 2MNH_2 \longrightarrow MN_3 + MOH + NH_3$$

La temperatură ridicată reacţia este aproape cantitativă, dar sarea este impurificată cu hidroxid. Această preparare poate fi efectuată şi în amoniac lichid.

Azidele metalelor alcaline pot fi încălzite încet pînă la temperatura de topire, fără descompunere. Numai încălzite repede, la temperatură ridicată, se descompun cu explozie în elemente.

Amiduri, MNH_2. Amidurile metalelor alcaline sînt substanțe cristaline, incolore, care se formează prin acțiunea directă a amoniacului gazos asupra metalului topit. De exemplu, amidura de sodiu se prepară trecînd peste sodiu, încălzit la 350°C într-o nacelă de nichel, un curent de amoniac gazos:

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

Soluțiile metalelor alcaline în amoniac lichid, prin păstrare îndelungată sau în prezența unui catalizator (platină fin divizată, ioni Fe^{3+}), dau naștere la amiduri.

Amidurile alcaline se produc deseori și în urma reducerii unui compus organic, în mediu de amoniac lichid, cu un metal alcalin:

$$C_{10}H_8 + 4Na \longrightarrow C_{10}H_8Na_4$$

$$C_{10}H_8Na_4 + 4NH_3 \longrightarrow C_{10}H_{12} + 4NaNH_2$$

Se pot obține și prin amonoliza monoxizilor:

$$M_2O + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + MOH$$

Pentru obținerea amidurii de litiu se folosește de obicei reacția dintre hidrura de litiu și amoniacul gazos.

Studiul roentgenografic al amidurilor alcaline a pus în evidență o structură ionică, compusă din ioni M^+ și NH_2^-. Ionul de amidură, NH_2^-, este izoelectronic cu ionul OH^-. Amidurile sînt clasificate față de sistemele în amoniac lichid la fel ca hidroxizii față de sistemele apoase. Amidurile alcaline, în stare topită sau în soluție amoniacală, conduc curentul electric, ceea ce confirmă caracterul ionic al legăturii dintre metal și azot. Temperaturile de topire ale amidurilor sînt cuprinse între 375°C ($LiNH_2$) și 210°C ($NaNH_2$). În apropierea punctului de topire majoritatea încep să se descompună.

Amidurile metalelor alcaline sînt foarte sensibile față de apă și față de oxigen:

$$MNH_2 + H_2O \longrightarrow MOH + NH_3$$

$$4MNH_2 + 4O_2 \longrightarrow 2MOH + 2MNO_3 + 2NH_3$$

Sînt agenți reducători; reduc oxizii metalici și sărurile oxigenate, chiar în soluție de amoniac lichid. Reacțiile, de obicei lente, sînt catalizate de unii oxizi metalici, cum sînt: Fe_2O_3, NiO, CuO, Co_2O_3, care activează reducerea nitriților și a nitraților.

$$KNH_2 + KNO_2 \longrightarrow N_2 + 2KOH$$

$$3KNH_2 + 3KNO_3 \longrightarrow N_2 + 3KOH + 3KNO_2 + NH_3$$

Dintre amidurile alcaline cea mai importantă este amidura de sodiu, care se întrebuințează în anumite sinteze organice ca agent de condensare, precum și la prepararea industrială a cianurii de sodiu. Cianura de sodiu se formează încălzind amidura cu cărbune. Întîi se formează cianamida de sodiu

(la 600°C), care la încălzire mai puternică se combină mai departe cu carbonul şi trece în cianură

$$2NaNH_2 + C \longrightarrow Na_2N_2C + 2H_2$$

$$Na_2N_2C + C \longrightarrow 2NaCN.$$

Imiduri, M_2NH. Amidura de litiu, încălzită peste 400°C, se transformă în *imidură*, Li_2NH, derivat disubstituit al amoniacului.

$$2LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3$$

Este singura imidură alcalină care se cunoaşte. Este o substanţă albă, cristalină, care sub influenţa luminii solare se colorează în roşu brun, din cauza formării azoturii de litiu.

$$2Li_2NH \rightleftharpoons Li_3N + LiNH_2$$

Prin încălzire culoarea dispare, reacţia deplasîndu-se de la dreapta la stînga. Imidura de litiu este o substanţă foarte reactivă.

Fosfuri. Arseniuri. Stibiuri. Bismuturi. Prin combinarea directă a metalelor alcaline cu celelalte elemente din grupa a V-a principală se formează compuşi analogi cu azoturile, care au fost însă mai puţin studiaţi. Se cunosc fosfuri de tipul M_3P, arseniuri M_3As, stibiuri, M_3Sb şi bismuturi, M_3Bi. Procentul de caracter ionic al legăturii scade de la azoturi la bismuturi. Toţi sînt compuşi intens coloraţi, foarte sensibili la apă şi acizi, care-i descompun cu degajare de hidrură:

$$M_3P + 3H_2O \longrightarrow 3MOH + PH_3$$

$$M_3As + 3H_2O \longrightarrow 3MOH + AsH_3$$

Se cunosc compuşi binari şi de alt tip a metalelor alcaline cu aceste elemente, în special cu fosforul. Sînt semnalaţi, de exemplu, compuşii: LiP, K_3P_2, K_2P_5. De la rubidiu şi cesiu singurele fosfuri care s-au izolat sînt Rb_2P_5 şi Cs_2P_5. Nu se cunoaşte cu certitudine dacă aceşti compuşi conţin ioni discreţi de fosfură, P^{3-}.

Din acţiunea hidrogenului fosforat asupra soluţiilor unor metale alcaline în amoniac lichid s-au obţinut fosfiduri, de formulă MPH_2, deci analoage cu amidurile, sau compuşi cu amoniacul, ca de exemplu, $LiPH_2.4NH_3$. Sînt substanţe albe, cristaline, mult mai puţin stabile decît amidurile. În mod similar s-au obţinut compuşi cu arsenul, $MAsH_2$. Numai în cazul potasiului s-a putut izola substanţa lipsită de amoniac, $KAsH_2$, care se prezintă sub formă de cristale de culoare alb-gălbuie. În cazul litiului şi sodiului, din acţiunea AsH_3 asupra soluţiilor metalelor respective în amoniac lichid s-au izolat numai compuşi conţinînd molecule de amoniac. Stabilitatea acestor compuşi, $MAsH_2$, este foarte mică.

7.5.6. COMPUȘI CU CARBONUL

Litiul și sodiul sînt singurele metale alcaline care, prin încălzire, se combină direct cu carbonul pentru a forma acetiluri, Li_2C_2 și Na_2C_2. Metalele alcaline mai grele formează cu carbonul compuși interstițiali, nestoechiometrici, de tipul MC_8 pînă la MC_{16}, în care atomul de metal se intercalează între planele hexagonale ale grafitului. Deosebirea trebuie explicată prin diferența dintre dimensiunile atomice ale metalelor alcaline.

Compuși grafitici se cunosc și de la litiu, dar aceștia se obțin din acțiunea soluției de litiu în amoniac lichid asupra grafitului. În acest caz, între planele reticulare ale grafitului se intercalează atomi de litiu și molecule de amoniac. În compusul albastru, ce corespunde formulei $LiC_{12}(NH_3)_2$, distanța dintre planele de grafit crește de la 3,35 Å la 6,6 Å. Un compus similar se formează și cu o soluție de litiu în metilamină, $LiC_{12}(CH_3NH_2)_2$, în care distanța între plane devine 6,9 Å.

Compuși organo-alcalini. Această clasă cuprinde compușii de tipul *M—R*, în care *R* este un radical *alchil* sau *aril*. Caracterul puternic electropozitiv al metalelor alcaline face ca legătura *M—C* să aibă și în acest caz un caracter aproximativ ionic, fapt care îi deosebește de restul compușilor organometalici. Caracterul ionic al legăturii variază în funcție de natura metalului alcalin și de natura radicalului organic.

Pauling dă următoarele valori pentru procentul de caracter ionic al legăturii M—C:

Li—C........43% K—C......52%

Na—C........47% Rb—C.... 52%

Cs—C........57%

Aceste valori au un caracter aproximativ și nu reflectă marea deosebire dintre compușii organo-metalici ai litiului *(litieni)* și a celorlalte metale alcaline.

Rubidiul și cesiul fiind metale rare și deci scumpe, compușii organometalici ai acestora au fost puțin studiați. De altfel, insolubilitatea aproape totală a compușilor organo-alcalini cu rubidiu și cu cesiu în toți solvenții neutri, face imposibilă utilizarea lor practică. Chiar compușii cu potasiu nu au fost prea mult studiați.

Compușii organo-metalici ai sodiului, metal ușor accesibil, sînt cercetați de peste o sută de ani și în ultima vreme industria îi folosește drept catalizatori de polimerizare. Au dezavantajul că sînt prea reactivi și puțin solubili, ceea ce a făcut ca atenția să se îndrepte spre compușii litiului, care sînt mai solubili și mai ușor de manipulat. La ora actuală, după compușii organomagnezieni, compușii organo-metalici ai litiului ocupă cel mai important loc în sintezele organice. Utilizarea lor în prepararea multor compuși organici permite fie creșterea randamentului, fie reducerea etapelor de reacție. Alchilderivații litiului acționează drept catalizatori stereospecifici în polimerizarea olefinelor, în special a izoprenului.

Compușii organo-alcalini se obțin, în principiu, prin metodele generale de obținere a altor compuși organo-metalici. Totuși, marea reactivitate a metalelor alcaline de la care se pleacă în unele procedee, precum și reactivitatea compușilor finali, reclamă o alegere atentă a metodelor și a solvenților în care se lucrează, pentru a putea modera procesul sau a elimina anumite produse secundare care ar diminua randamentul.

1) Compușii organo-alcalini se pot obține din acțiunea directă a metalului alcalin asupra compușilor organici ce conțin atomi de hidrogen cu un caracter acid. În radicalii CH_2 și CH, învecinați de grupe nesaturate sau aromatice, atomii de hidrogen au un astfel de caracter acid și pot reacționa cu metalele alcaline și, în unele cazuri, chiar cu hidroxizii lor.

Acetilena, în absența apei, reacționează peste 200°C cu metalele alcaline pentru a forma monoacetiluri:

$$M + HC{\equiv}CH \longrightarrow MC{\equiv}CH + 1/2H_2$$

iar peste această temperatură se formează acetilura dimetalică:

$$MC{\equiv}CH + M \longrightarrow MC{\equiv}CM + 1/2H_2$$

Cu derivații acetilenei $R{-}C{\equiv}CH$. se formează, evident, numai derivați monosubstituiți, de exemplu:

$$Na + HC{\equiv}C{-}C_6H_5 \longrightarrow Na{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5 + 1/2H_2$$

Aceste reacții de substituție directă a hidrogenului pot fi efectuate și la temperatură joasă, dacă se lucrează cu metalul alcalin dizolvat în amoniac lichid.

Se cunosc acetilurile mono și dimetalice a tuturor metalelor alcaline. Toate sînt substanțe solide, încolore, cu excepția acetilurii de cesiu care este ușor colorată, datorită, probabil, urmelor de carbon. Cu apa reacționează imediat cu formare de hidroxid alcalin și acetilenă. Fizico-chimia acestor compuși este relativ puțin cunoscută. Se știe că derivatul sodic al fenilacetilenei în mediu neapos conduce puțin curentul electric. Structura acetilurilor metalelor alcaline nu este încă cunoscută.

Cicloalchenele reacționează ușor cu metalele alcaline topite, și mai ușor cu amidurile acestora; reacția poate avea loc și în soluție neapoasă. Ciclopentadiena, care este un acid slab ($pK_a \sim 20$), reacționează, în mediu de xilen la fierbere, cu sodiul fin divizat, pentru a forma ciclopentadienil-sodiu, $Na^+[C_5H_5]^-$. Potasiul, mai reactiv decît sodiul, reacționează cu ciclopentadiena, în soluție benzenică, chiar la temperatura camerei, cu formarea unui precipitat microcristalin galben de ciclopentadienil-potasiu, $K^+[C_5H_5]^-$. Ciclopentadienil-litiu, se formează în reacția dintre un compus organo-litic și ciclopentadiena:

$$C_6H_5Li + C_5H_6 \longrightarrow Li^+[C_5H_5]^- + C_6H_6$$

Reacția a fost extinsă și la inden și fluoren, lucrînd cu amidura de sodiu sau cu amidura de potasiu.

Cesiul, cel mai reactiv metal alcalin, reacționează și cu benzenul la temperatura camerei, pentru a forma $Cs^+[C_6H_5]^-$. În cazul unui alchil-benzen, substituția se face la atomul de carbon terminal al catenei laterale

$$(C_6H_5—CH_2CH_2Cs).$$

Grupa CH_2, cuprinsă între două grupe electronegativante, cum este de exemplu în cazul esterului malonic, reacționează cu metalele alcaline, sau și mai ușor cu o soluție de alcoolat alcalin în alcool absolut, producîndu-se substituirea succesivă a celor doi atomi de hidrogen, cu caracter acid, ai grupei CH_2:

$$Na + (C_2H_5OOC)_2CH_2 \longrightarrow Na^+[(C_2H_5OOC)_2CH]^- + \tfrac{1}{2}H_2$$

$$Na + Na^+[(C_2H_5OOC)_2]CH]^- \longrightarrow (Na^+)_2[(C_2H_5OOC)_2C]^{2-} + \tfrac{1}{2}H_2$$

2) De multă vreme se cunoaște reacția dintre sodiu și o halogenură de alchil sau o halogenură de aril care permite sinteza de hidrocarburi alifatice (*metoda lui Würtz*), respectiv aromatice *(metoda lui Fittig)*. Ulterior s-a constatat că reacția lui *Würtz* decurge în două etape: inițial se formează un compus organo-sodic, extrem de reactiv, care reacționează mai departe cu derivatul halogenat și formează hidrocarbura:

$$RX + 2M \longrightarrow MR + MX$$

$$RX + MR \longrightarrow R—R + MX$$

Spencer și Price au experimentat înlocuirea sodiului cu litiu metalic și au constatat că în acest caz proporția de compus organo-alcalin care se formează este mult mai mare, deoarece cea de a doua etapă a reacției se produce cu viteză mult mai mică și nu are timp să consume tot compusul organo-metalic format în prima etapă. S-a studiat influența derivatului halogenat, a temperaturii și a solventului. Solventul adecuat pentru litienii aromatici s-a dovedit eterul etilic, iar pentru cei nearomatici eterul de petrol.

Inițial s-a ajuns la concluzia că în mod practic numai litiul se poate substitui halogenului dintr-un derivat halogenat. Cercetările ulterioare (*Ziegler* și colaboratorii) au arătat că metoda poate fi aplicată și în cazul celorlalte metale alcaline, cu condiția de a nu întrebuința eterul ca mediu de reacție. Folosind aliajul Na—K și lucrînd în tetrahidrofuran, *Anderson* a obținut vinil-potasiu, $K—CH{=}CH_2$.

3) Se mai pot prepara derivații organo-alcalini plecînd de la alți compuși organo-metalici, care conțin un metal M', mai puțin activ decît metalul alcalin M, ce urmează să-l substituie pe cel dintîi:

$$M'R_n + nM \rightleftharpoons nMR + M'$$

Procesul fiind reversibil, reacția poate fi deplasată de la stînga la dreapta folosind un exces de metal M.

La început s-a plecat de la compuși organo-zincici. S-a constatat însă că derivații organo-zincici reacționează cu compușii organo-alcalini formați,

în proporţie de mol la mol, şi dau naştere la o sare alcalină complexă care, în urma rearanjării radicalilor, nu mai conţine legătura M—C.

Pot fi utilizaţi cu succes compuşii organo-metalici ai mercurului, care nu formează complecşi cu derivaţii organo-alcalini, reacţia oprindu-se la stadiul următor:

$$HgR_2 + 2M \longrightarrow 2MR + Hg$$

Excesul de metal alcalin se regăseşte în final sub formă de amalgam. Reacţia se efectuează în eter de petrol, benzen sau pentan, şi poate fi aplicată la toate metalele alcaline.

Compuşii organo-alcalini pot fi împărţiţi, după unii autori, în trei clase:

(1) *Compuşi incolori, cu o structură heteropolară în stare solidă*, insolubili în solvenţi organici şi care, în soluţie de dimetil-zinc, conduc curentul electric. Exemple de astfel de compuşi sînt alchil- şi aril-sodiu, de asemenea alchil- şi aril-potasiu.

(2) *Compuşi coloraţi*, mai mult sau mai puţin intens, deseori solubil în solvenţi organici, şi care conduc curentul electric. În aceşti compuşi metalul alcalin este ataşat de un atom de carbon care mai este legat de un nucleu benzenic sau de o dublă legătură: benzil-sodiu sau fenilizopropil-potasiu pot fi daţi ca exemple.

(3) *Compuşi incolori, neelectroliţi*, care pot fi distilaţi sau sublimaţi, şi care se dizolvă în solvenţi organici. În această clasă se situează compuşii organo-metalici ai litiului. Sînt printre puţinii compuşi tipic covalenţi ai metalelor alcaline.

Solubilitatea compuşilor organo-metalici ai litiului în solvenţi organici permite, în unele cazuri, purificarea prin recristalizare. Astfel, s-au obţinut în stare pură $LiCH_3$ şi LiC_2H_5, singurii compuşi solizi, microcristalini, din seria alifatică. Ceilalţi litieni alifatici sînt lichizi şi din ce în ce mai vîscoşi, o dată cu creşterea numărului de atomi de carbon din radicalul hidrocarbonat. Prin răcire nu pot fi recristalizaţi şi din această cauză sînt impuri. Litienii aromatici sînt toţi solizi şi puţin solubili în solvenţi organici, dizolvantul cel mai adecuat fiind eterul.

Alchil-derivaţii litiului sînt compuşi polimeri, atît în soluţie cît şi în stare de vapori; gradul exact de polimerizare este deseori nesigur şi diferă în funcţie de natura solventului. Etil-litiu şi n-propil-litiu sînt hexameri, iar izopropil-litiu este tetramer în soluţie de hidrocarburi, pe cînd în soluţie eterică, cercetările RMN arată că n—C_3H_7Li se află sub formă dimeră.

Toţi compuşii organo-alcalini se caracterizează printr-o stabilitate termică redusă; stabilitatea scade, în general, cu creşterea masei moleculare a radicalului hidrocarbonat şi cu creşterea masei atomice a metalului. O altă caracteristică este marea reactivitate chimică, care creşte în funcţie de natura metalului în sensul $Li < Na < K < Rb < Cs$. Din punct de vedere al reactivităţii, compuşii organo-metalici ai litiului se situează între compuşii organo-magnezieni, cu care se aseamănă mult, şi compuşii organo-sodici.

Descompunerea termică a metil-sodiului are loc repede la 200°C, iar a metil-potasiului la 100°C, conform reacțiilor:

$$4MCH_3 \longrightarrow 3CH_4 + M_4C$$

$$2M_4C \longrightarrow M_2C_2 + 6M$$

în care M_4C reprezintă un compus ce nu a fost încă identificat.

Hidrogenul, la temperatura camerei și la presiunea atmosferică, reacționează cu compușii organo-alcalini, în absența catalizatorilor, conform schemei:

$$MR + H_2 \longrightarrow RH + MH$$

Față de oxigen și urmele de vapori de apă sînt extrem de sensibili. Dacă presiunea oxigenului este mică, sau dacă substanța este diluată într-un solvent, se poate pune în evidență formarea unui peroxid a radicalului hidrocarbonat și a peroxidului metalului alcalin:

$$2MR + 3O_2 \longrightarrow R—O—O—R + 2MO_2$$

Sub acțiunea apei are loc hidroliza:

$$MR + H_2O \longrightarrow MOH + HR$$

Compuși carbonilici. Dacă se trece un curent de monoxid de carbon prin soluția amoniacală a unei metal alcalin, la —60°C, se formează metal-carbonili de formulă MCO. Aceștia se prezintă sub formă de pudră de culoare albă și se pot păstra numai în absența aerului și a umidității. Prin încălzire se descompun; de exemplu carbonil-litiu se descompune la 500° conform reacției:

$$4LiCO \longrightarrow Li_2CO_3 + Li_2O$$

În contact cu apa se descompune cu explozie.

$$2LiCO + H_2O \longrightarrow Li_2CO_3 + C + H_2$$

Potasiu-carbonil se formează și prin acțiunea directă a monoxidului de carbon asupra potasiului metalic, pe cînd NaCO se poate obține numai în soluție amoniacală.

7.5.7. HALOGENURI

Caractere generale. Halogenurile metalelor alcaline sînt săruri tipice, care în stare topită sau în soluție apoasă conduc curentul electric. Clorura de litiu prezintă cea mai mare conductibilitate electrică dintre toate topiturile nemetalice. Din datele de electronegativitate ale lui Pauling și din valorile momentelor de dipol, s-a calculat procentul de caracter ionic al legăturii în halogenurile metalelor alcaline.

Procentul de caracter ionic:

	Din datele de electronegativitate	Din valorile momentului de dipol
NaI	43%	35%
KCl	70%	47%
KI	47%	44%

Valoarea găsită pentru momentul de dipol al fluorurii de litiu reprezintă 92% din valoarea calculată pentru ionii Li^+ şi F^-, aflaţi la o distanţă de 1,52Å. Urmează că fluorura de litiu trebuie considerată ca un produs ionic, Li^+F^-, cu un procent foarte mic (~8%) de caracter covalent al legăturii.

Din valorile de electronegativitate, s-a găsit că legătura Li—I are caracterul cel mai covalent, aproximativ 62%. Luînd în considerare că în cristalul de LiI fiecare ion de Li^+ este înconjurat de $6I^-$ şi că litiul în nici una din configuraţiile de rezonanţă posibile ale sistemului LiI_6 nu poate forma decît o singură legătură covalentă, rezultă că fiecare legătură Li—I trebuie să aibă circa 10% caracter covalent.

Toate halogenurile metalelor alcaline se prezintă sub formă de cristale cubice incolore, unele transparente. Sub acţiunea razelor X sau a radiaţiilor nucleare se colorează de la galben pînă la albastru, în funcţie de condiţiile de iradiere (intensitatea, durata expunerii, temperatura). Prin iradierea cristalelor se produce o perturbare cromoforă, cu apariţia de goluri şi electroni liberi în reţea. Culoarea se datoreşte tranziţiei electronilor între nivelele de energie ale golurilor, în care sînt prinşi ca într-o capcană. Un mic exces de atomi metalici liberi produc efecte similare, deoarece aceşti atomi furnizează ioni M^+ şi electroni care ocupă golurile în care s-ar afla anionii într-un cristal perfect.

La temperatura şi la presiunea obişnuită toate halogenurile metalelor alcaline, exceptînd CsCl, CsBr şi CsI, cristalizează în reţea de acelaşi tip cu al clorurii de sodiu. Reţeaua clorurii de sodiu este o reţea cubică cu feţe centrate (fig. 7.9), în care fiecare ion este înconjurat de **6** ioni de semn contrar, care ocupă vîrfurile unui octaedru regulat în al cărui centru se află ionul considerat. Numărul de coordinaţie al ionului Na^+ este **6** şi al ionului Cl^- tot **6**, deci Na/Cl = 6/6.

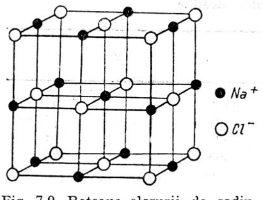


Fig. 7.9. Reţeaua clorurii de sodiu, NaCl.

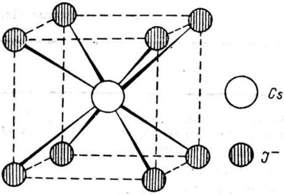


Fig. 7.10. Reţeaua iodurii de cesiu, CsI.

Structura și stabilitatea sărurilor ionice este determinată în parte de energia de rețea și de efectul raportului dintre razele ionice. Ionul Cs^+ fiind cel mai voluminos dintre ionii metalelor alcaline, CsBr și CsI cristalizează în rețea cubică centrată intern, în care fiecare ion este înconjurat de 8 ioni de semn contrar care ocupă vîrfurile unui cub, în centrul căruia se află ionul considerat (fig. 7.10). Numărul de coordinație al ionului de Cs^+ este 8, iar al ionului Br^+, respectiv I^+ este tot 8, și deci, pe întregul cristal, raportul dintre numărul ionilor de cesiu și al ionilor de halogen este 1/1.

Clorura de cesiu prezintă două modificații: o modificație stabilă pînă la 460°C, care cristalizează în rețea de același tip cu rețeaua iodurii de cesiu, numită *modificația* α-CsCl, și o *modificație* β-CsCl, stabilă peste 460°C, care adoptă rețeaua clorurii de sodiu. Fluorura de cesiu cristalizează numai în rețea cubică cu fețe centrate. Clorura de rubidiu, în condiții obișnuite, cristalizează în rețea de același tip cu NaCl, dar supusă la o presiune de 5 000 de atmosfere, sau răcită la −195°C adoptă o rețea de tipul α—CsCl. Iodura de potasiu supusă la o presiune de 20 000 de atmosfere se transformă, de asemenea, în rețeaua de tipul α—CsCl.

Halogenurile, și în special clorurile, fac parte dintre cele mai importante combinații ale metalelor alcaline, ceea ce explică marele număr de cercetări afectate proprietăților lor. Variația diferitelor proprietăți, în funcție de natura metalului alcalin sau de natura halogenului, în seriile omoloage de tipul LiX, NaX, KX, RbX, CsX, în care X este un anumit halogen sau în seriile de tipul MF, MCl, MBr, MI, în care M este același metal alcalin, a făcut obiectul a numeroase studii.

Apreciind după entalpiile de formare, trecute în tabelele 7.7; 7.8; 7.9; și 7.10, în care sînt prezentate cîteva din caracteristicile fizice ale halogenurilor alcaline, acestea sînt substanțe deosebit de stabile. Într-o serie omoloagă, cu un halogen dat, entalpia de formare crește o dată cu creșterea masei atomice a metalului alcalin, cu excepția fluorurilor, a căror căldură de formare variază invers, scade de la LiF, la CsF. Într-o serie omoloagă cu un anumit metal alcalin, stabilitatea descrește cu creșterea masei atomice a halogenului, în sensul $F \gg Cl > Br > I$.

Tabelul 7.7

Unele constante fizice ale fluorurilor alcaline

Constante fizice	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Distanța interionică, în Å	2,01	2,31	2,67	2,82	3,01
Entalpia de formare, kcal/mol	−145,57	−135,95	−134,51	−133,24	−131,68
Temperatura de topire, °C	842	997	880	775	684
Temperatura de fierbere, °C	1676	1705	1505	1413	1254
Densitatea la 0°C, g/cm³	2,63	2,80	2,523	3,557 (20°C)	4,501
Solubilitatea la 18°C, g/100g. H_2O	0,27	3,96 (20°C)	92,3	132	364

Dacă se topesc împreună două halogenuri alcaline cu ioni diferiţi, are loc un schimb de ioni, după schema:

$$MX + M'Y \rightleftharpoons MY + M'X$$

Cercetările roentgenografice, efectuate pe un mare număr de astfel de sisteme, au arătat că în 97% din cazuri echilibrul se deplasează în sensul combinării cationilor mari cu anionii mari şi a cationilor mici cu anionii mici. De exemplu, topind la un loc NaI cu CsCl, se formează sistemul mai stabil NaCl + CsI. În toate cazurile suma entalpiilor de formare a perechii stabile este mai mare decît a perechii reciproce.

Tabelul 7.8

Unele constante fizice ale clorurilor alcaline

Constante fizice	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Distanţa interionică, în Å	2,57	2,814	3,14	3,29	3,56(α) 3,45(β)
Entalpia de formare, kcal/mol.	−97,65	−98,33	−104,36	−105,08	−106,32
Temperatura de topire, °C...	614	801	770,3	717	645
Temperatura de fierbere, °C.	1382	1454	1411	1383	1303
Densitatea la 0°C, g/cm³.	2,0712	2,1677	1,9927	2,7302	3,99
Solubilitatea, g/100g H_2O					
la 0°C	67	35,7	27,6	77	161,4
la 100°C	127,5	39,8	56,7	139	270,5

Fiind săruri, halogenurile metalelor alcaline se caracterizează prin puncte de topire şi de fierbere ridicate. Se observă că în seria halogenurilor aceluiaşi metal alcalin punctele de topire şi de fierbere se micşorează treptat de la fluorură la iodură, excepţie face CsF care are punctul de fierbere mai coborît decît celelalte halogenuri de cesiu.

Tabelul 7.9

Unele constante fizice ale bromurilor alcaline

Constante fizice	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
Distanţa interionică, în Å	2,75	2,98	3,29	3,43	3,71
Entalpia de formare, kcal/mol ..	−83,76	−86,73	−94,07	−95,83	−97,65
Temperatura de topire, °C	549	740	734	683	627
Temperatura de fierbere, °C	1310	1396	1376	1350	1300
Densitatea la 0°C, g/cm³	3,4207	3,2139	2,7557	3,2805	4,4400
Solubilitatea, g/100 g H_2O					
la 0°C............	143	79,5	53,5	98(5°C)	107,42 (18°C)
la 100°C	266	121	104	205(113,5°C)	—

În seriile omoloage NaX, KX, RbX, CsX, temperaturile de topire și de fierbere scad în general cu creșterea masei atomice a metalului. Nu se încadrează în această regulă KI care topește și fierbe mai sus decît NaI. De asemenea, fac excepție halogenurile de litiu. Așa cum s-a menționat, nu există variații perfect regulate în proprietățile compușilor pe care îi formează metalele alcaline.

Cercetările au arătat că halogenurile alcaline se evaporă mai mult sub formă de molecule asociate, M_2X_2, decît sub formă de molecule simple MX. Tendința de a se evapora sub formă de molecule asociate pare să scadă de la halogenurile de litiu la cele de potasiu. În vaporii halogenurilor de litiu s-au găsit și specii trimere, ca de exemplu $(LiF)_3$.

Tabelul 7.10

Unele constante fizice ale iodurilor alcaline

Constante fizice	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
Distanța interionică, Å	3,02	3,23	3,53	3,66	3,95
Entalpia de formare, kcal/mol	−65,08	−69,28	−78,87	−81,03	−83,90
Temperatura de topire, °C	453	663	(680)	642	621
Temperatura de fierbere, °C	1170	1300	1331	1305	1280
Densitatea la 0°C, g/cm³	3,9261	3,6587	3,1265	9,5148	4,51 (20°C)
Solubilitatea, g/100gH_2O					
la 0°C	151	159	127,5	137,5 (6,9°C)	44
la 100°C	476 (99°C)	302	208	163(25°C)	160(61°C)

În afară de LiF, și în oarecare măsură NaF, toate halogenurile metalelor alcaline sînt ușor solubile în apă. Cu excepția fluorurilor, solubilitatea în apă a halogenurilor aceluiași metal alcalin variază în funcție de natura halogenului în sensul Cl < Br < I. O abatere prezintă CsCl, care este mai solubilă decît CsBr. Solubilitatea în apă a clorurii de sodiu variază foarte puțin cu temperatura, pe cînd solubilitatea celorlalte halogenuri variază simțitor:

	0°C	20°C	50°C	80°C	100°C
NaCl, solubilitatea în g/100 g H_2O	35,7	36,0	37,0	38,4	39,8
KCl, solubilitatea în g/100 g H_2O	27,6	34,0	42,6	51,5	56,7

Halogenurile de litiu au cea mai mare tendință de a forma hidrați. Analiza termică a sistemelor: LiCl—H_2O, LiBr—H_2O și LiI—H_2O a permis identificarea temperaturilor de tranziție între diferiții hidrați.

Tendinţa clorurii de sodiu de a forma hidraţi este mică: între 0,15°C şi —21,2°C cristalizează dintr-o soluţie saturată de clorură de sodiu un dihidrat, $NaCl.2H_2O$, sub formă de plăcuţe hexagonale, cu punctul de topire 0,15°C

Bromura şi iodura de sodiu formează de asemenea dihidraţi, care sînt mai stabili decît $NaCl.2H_2O$. Se cunosc, de asemenea, cîţiva *cristalohidraţi* proveniţi de la fluorurile metalelor alcaline grele: $KF.2H_2O$; $KF.3H_2O$; $RbF \cdot 3H_2O$; $2RbF.3H_2O$; $2CsF.3H_2O$; $3CsF.2H_2O$.

Multe dintre halogenurile metalelor alcaline sînt higroscopice, sau delicvescente.

Halogenurile de litiu, asemănător cu halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase, absorb cu uşurinţă, atît în soluţie apoasă cît şi în stare solidă, amoniac şi formează amoniacaţi. S-au identificat următorii compuşi:

$LiCl.NH_3$; $LiCl.2NH_3$; $LiCl.3NH_3$; $LiCl.4NH_3$;

$LiBr.NH_3$; $LiBr.2NH_3$; $LiBr.3NH_3$; $LiBr.4NH_3$; $LiCl.5NH_3$

$LiI.NH_3$; $LiI.2NH_3$; $LiI.3NH_3$; $LiI.4NH_3$;

Halogenurile de litiu formează uşor solvaţi şi cu aminele, cum sînt metilamina, etilamina, etilendiamina şi propilamina.

Iodurile celorlalte metale alcaline se dizolvă în amoniac lichid, pe cînd bromurile şi clorurile sînt fie insolubile, fie greu solubile. O diferenţă se observă între clorura de potasiu şi clorura de sodiu; prima cristalizează din amoniac lichid în stare anhidră, pe cînd NaCl sub formă de pentaamoniacat, $NaCl.5NH_3$. Unele halogenuri alcaline, de exemplu KI, RbCl, se dizolvă uşor în acid cianhidric. Soluţia de RbCl în HCN este puternic disociată. Iodura de potasiu se dizolvă şi în hidrazină, precum şi în hidroxilamină.

Toate iodurile metalelor alcaline se dizolvă în dioxid de sulf lichid, formînd produşi de adiţie. Iodura de litiu formează la 0°C, sau la temperatură mai joasă, compuşii: $LiI.SO_2$ şi $LiI.2SO_2$. În cazul iodurii de potasiu s-au identificat următorii solvaţi: $KI.4SO_2$ şi $KI.14SO_2$, ambii produşi cristalizaţi, cu temperatura de topire 0°,26C, repectiv —23°C. Prin dizolvare în apă se disociază în mare parte. Compusul $KI.SO_2$ semnalat mai de mult de *Péchard*, precum şi compusul $2KI.SO_2$, semnalat de *Kistiakowsky*, n-au mai putut fi regăsiţi ulterior. O moleculă de RbI sau o moleculă de CsI poate absorbi patru molecule de dioxid de sulf, formînd $RbI.4SO_2$ şi $CsI.4SO_2$. Ultimul compus are entalpia de formare — 10,8 Kcal şi se disociază la 17°C.

Halogenurile de litiu se aseamănă cu halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase şi prin faptul că se dizolvă într-o serie de compuşi organici oxigenaţi: alcooli, aldehide, cetone. În etanol se dizolvă şi halogenuri a celorlalte metale alcaline. Unele se dizolvă mai bine în metanol decît în etanol, cum e cazul bromurii de sodiu şi a iodurii de potasiu.

Fluorurile metalelor alcaline se deosebesc prin multe proprietăţi de restul halogenurilor alcaline. Solubilitatea fluorurii de litiu în apă este foarte mică (0,0464 moli/1000 g H_2O), apoi solubilitatea fluorurilor creşte repede cu creşterea masei atomice a metalului alcalin. Solubilitatea fluorurilor alcaline în acid fluorhidric anhidru creşte, de asemenea, cu creşterea masei atomice a metalului.

Fluorurile alcaline au o mare tendință de a forma săruri acide de tipul MHF_2, în care atomii de fluor sînt legați printr-o punte de hidrogen. Fluorurile acide au mare importanță în prepararea acidului fluorhidric anhidru sau ca electrolit în prepararea fluorului. Pentru ultimul scop se preferă KHF_2 deoarece pierde mai greu HF la temperatură ridicată. O fluorură alcalină poate lega mai multe molecule de acid fluorhidric, în funcție de concentrația acidului, formînd diferiți fluorhidrați, cum sînt: KF.HF, KF.2,5HF, KF.4HF sau RbF.HF, RbF.2HF, RbF.3HF. Prin încălzire conținutul în acid al fluorhidraților scade treptat.

Metode de obținere. În natură, am văzut că se găsesc mari cantități de clorură de sodiu (sare gemă) și de clorură de potasiu. În unele ape minerale se găsesc și mici cantități de clorură de cesiu. Zăcămintele de sare gemă conțin întotdeauna gips, mici cantități de clorură de calciu și sulfat de magneziu, din care cauză este ușor higroscopică. Pentru purificare se dizolvă sarea gemă în apă, se adaugă clorură de calciu pentru îndepărtarea ionilor SO_4^{2-} și oxid de calciu pentru îndepărtarea ionilor Mg^{2+}. Hidroxidul de magneziu care precipită absoarbe impuritățile organice. Se evaporă pînă aproape de saturare, cînd precipită gipsul. După îndepărtarea precipitatului, cristalizează prin evaporare clorura de sodiu. Pentru o purificare mai avansată se recristalizează de cîteva ori din apă. Din soluție apoasă saturată se poate precipita NaCl și prin trecerea unui curent de HCl gazos, deoarece odată cu creșterea concentrației în ioni Cl^- se realizează produsul de solubilitate al clorurii de sodiu și aceasta cristalizează.

Clorura de potasiu se găsește de obicei asociată cu săruri de magneziu, sub formă de săruri duble. Principalul compus, care servește ca materie primă pentru obținerea clorurii de potasiu este carnalitul, $KCl.MgCl_2.6H_2O$. La obținerea KCl pentru scopuri industriale, se dizolvă carnalitul în apă, cînd are loc o desfacere a sării duble în KCl și $MgCl_2$, iar prin recristalizare fracționată se separă KCl, care este mai puțin solubilă. În tehnică dizolvarea nu se face în apă pură, ci într-o soluție relativ concentrată de clorură de magneziu, în care cea mai mare parte din impuritățile carnalitului ($MgSO_4$ și NaCl), rămîn nedizolvate. După ce s-a separat apoi o bună parte din clorura de potasiu, din soluția mumă, cu exces de clorură de magneziu, precipită din nou sarea dublă $KCl.MgCl_26H_2O$. Aceasta prin dizolvare în apă și concentrare lasă să se separe o nouă fracțiune de clorură de potasiu.

Sarea tehnică conține de obicei ca impurități Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} și uneori Ca^{2+} și Br^-. Pentru a o purifica se prepară o soluție saturată în apă și se barbotează un curent de HCl gazos; se separă cristale de clorură de potasiu. Repetînd operația și topind apoi cristalele într-o capsulă de platină, pentru a elimina incluziunile de apă și de acid clorhidric gazos, se obține KCl de un mare grad de puritate.

1) Fiind compuși binari exotermi, halogenurile metalelor alcaline se pot obține prin combinarea directă a elementelor.

În calitate de săruri ale acizilor halogenați, se pot obține și prin metodele obișnuite de preparare a sărurilor:

2) Prin neutralizarea hidroxizilor cu acizi halogenați pot fi preparate toate halogenurile metalelor alcaline.

3) Pentru a obţine halogenurile unor metale alcaline se foloseşte reacţia dintre oxidul metalului respectiv şi acidul halogenat al cărui halogenură urmează să fie preparată.

4) Prin reacţia dintre sarea unui metal alcalin, de obicei un carbonat alcalin, şi un acid halogenat. Pe această cale se obţin, în deosebi, halogenurile de litiu, de rubidiu şi de cesiu. Metoda poate fi însă aplicată la obţinerea oricărei halogenuri alcaline.

5) Reacţia de dublu schimb între o sare alcalină şi o halogenură metalică se aplică la prepararea următoarelor halogenuri alcaline:

$$Li_2CO_3 + CaBr_3 \longrightarrow 2LiBr + CaCO_3$$

$$Li_2SO_4 + BaI_2 \longrightarrow 2LiI + BaSO_4$$

$$Na_2CO_3 + FeBr_2 \longrightarrow 2NaBr + FeCO_3$$

$$4Na_2SO_4 + Fe_3Br_8 + 4Ca(OH)_2 \longrightarrow 8NaBr + Fe_3O_4 + 4CaSO_4 + 4H_2O$$

$$4K_2CO_3 + Fe_3Br_8 \longrightarrow 8KBr + Fe_3O_4 + 4CO_2$$

$$4K_2CO_3 + Fe_3I_8 \longrightarrow 8KI + Fe_3O_4 + 4CO_2$$

$$Rb_2SO_4 + BaI_2 \longrightarrow 2RbI + BaSO_4$$

$$RbCl + AgF \longrightarrow RbF + AgCl$$

$$2RbAl(SO_4)_2 + CaI_2 + 3Ca(OH)_2 \longrightarrow 2RbI + 4CaSO_4 + 2Al(OH)_3$$

$$Cs_2SO_4 + BaX_2 \longrightarrow 2\,CsX + BaSO_4 \qquad (X = Cl,\ Br,\ I)$$

6) Prin descompunerea termică în vid a unor halogenuri complexe se pot prepara, în stare de mare puritate, anumite halogenuri alcaline:

$$Rb_3Sb_2Cl_9 \longrightarrow 3RbCl + 2SbCl_3$$

$$Cs_3Sb_2Cl_9 \longrightarrow 3CsCl + 2SbCl_3$$

Separarea clorurii de rubidiu sau a clorurii de cesiu de triclorura de stibiu se face pe baza diferenţei de volatilitate.

Calcinarea în curent de hidrogen a hexacloroplatinaţilor alcalini permite prepararea clorurilor:

$$Rb_2[Pt\,Cl_6] \longrightarrow 2RbCl + PtCl_4$$

$$Cs_2[PtCl_6] \longrightarrow 2CsCl + PtCl_4$$

7) Acţiunea halogenilor asupra hidroxizilor, a carbonaţilor sau asupra unor carburi a metalelor alcaline duce la formarea de halogenuri, conform reacţiilor:

$$2LiOH + Cl_2 \longrightarrow 2LiCl + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$6NaOH + 3Br_2 \longrightarrow 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$

$$6NaOH + 3I_2 \longrightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

$$3Na_2CO_3 + 3Br_2 + 2NH_3 \longrightarrow 6NaBr + N_2 + 3CO_2$$

$$Li_2C_2 + 5Br_2 \longrightarrow 2LiBr + 2CBr_4$$

Proprietățile chimice ale halogenurilor alcaline. Sînt cele comune tuturor sărurilor, precum și cele pe care le prezintă halogenurile altor metale. Astfel, bromurile și mai ales iodurile se oxidează ușor. Iodura de potasiu este din această cauză un reactiv de laborator deosebit de important, fiind folosit în analiza iodometrică.

Halogenurile metalelor alcaline au o acțiune corozivă asupra metalelor. Clorura de litiu topită atacă majoritatea metalelor, fiind cea mai corozivă clorură metalică.

Caracteristic pentru halogenurile metalelor alcaline este marea tendință de a forma cu halogenurile altor elemente halogenuri complexe.

Întrebuințări. Dintre toate halogenurile metalelor alcaline, cea mai mare importanță practică o are clorura de sodiu. În afară de importanța pe care o are în alimentație, de unde și denumirea de *sare de bucătărie*, clorura de sodiu este materia primă în obținerea aproape a tuturor celorlalți compuși ai sodiului. Este materia de bază a industriei de clor, acid clorhidric, sodă caustică, sodă și sulfat de sodiu. Clorura de sodiu ca atare servește într-un mare număr de alte ramuri industriale, cum sînt industria săpunului, a coloranților, industria metalurgică, industria conservelor alimentare, în tăbăcărie etc. Clorura de sodiu servește în medicină la prepararea serului fiziologic care este o soluție ce conține 0,9 g NaCl la 100 ml H_2O și este izotonică cu serul sanguin.

Exemplare pure de cristale naturale de NaCl sînt folosite la confecționarea de lentile și prisme transparente pentru razele infraroșii. În același scop pot fi folosite și cristale de KCl. Transparența fluorurii de litiu pentru razele infraroșii și ultraviolete, și stabilitatea relativ bună a acestei substanțe în aer, a dus la obținerea de monocristale, folosite de asemenea în aparateln optice.

După clorura de sodiu, cea mai mare importanță o are clorura de potasiu, care stă la baza îngrășămintelor potasice și servește, totodată, ca materie primă în obținerea altor compuși ai potasiului. Clorura de potasiu servește și ca fondant pentru a proteja aliajele contra oxidării. Fluorura de sodiu se întrebuințează contra dăunătorilor agricoli și la impregnarea lemnului pentru a-l proteja contra putrezirii. Bromura de litiu se întrebuințează în tratamentul unor boli. Tot în medicină se folosește NaBr și KBr, care au o acțiune calmantă.

7.5.8. POLIHALOGENURI

Dacă asupra soluției unei halogenuri alcaline se lasă să acționeze un halogen mai electronegativ are loc, în general, o reacție de înlocuire, de forma:

$$2M\mathrm{Br} + \mathrm{Cl_2} \longrightarrow 2M\mathrm{Cl} + \mathrm{Br_2}$$

Prin acțiunea aceluiași halogen sau a unui halogen mai puțin electronegativ asupra soluției concentrate a unei halogenuri alcaline poate avea loc o adiție

a halogenului cu formare de polihalogenură simplă, respectiv mixtă, conform reacţiilor:

$$KI + I_2 \longrightarrow KI_3$$

$$KCl + Br_2 \longrightarrow KClBr_2$$

$$2KCl + Cl_2 + I_2 \longrightarrow 2KICl_2$$

Se pot forma polihalogenuri şi printr-o reacţie de substituţie, urmată de o reacţie de combinare, de tipul:

$$2MI + Br_2 \longrightarrow 2MBr + I_2$$

$$I_2 + Br_2 \longrightarrow 2IBr$$

$$MBr + IBr \longrightarrow MIBr_2$$

Polihalogenurile metalelor alcaline au făcut obiectul unui mare număr de cercetări, multe din ele contradictorii, în special în ce priveşte existenţa în fază solidă a unora din aceste polihalogenuri. Majoritatea polihalogenurilor sînt de tipul MX_3, MX_5, dar se cunosc şi de tipul MX_4 şi chiar MX_n, cu $n > 5$, mai ales în soluţie. În compoziţia multor polihalogenuri intră doi sau chiar trei halogeni diferiţi, deşi există unele îndoieli cu privire la existenţa polihalogenurilor cu trei specii diferite de halogeni în aceeaşi moleculă.

Pe cale experimentală s-au stabilit unele criterii referitoare la stabilitatea polihalogenurilor. Cea mai mare stabilitate o prezintă polihalogenurile formate din metale alcaline grele cu halogeni grei. În consecinţă, cele mai stabile polihalogenuri sînt cele pe care le formează cesiul cu iodul. Compuşi similari ai litiului şi sodiului nu se cunosc. Din cauza instabilităţii, polifluoruri şi policloruri nu au putut fi separate în stare liberă. Se cunosc însă polihalogenuri mixte în compoziţia cărora intră şi aceşti halogeni, în deosebi clorul, mai rar fluorul.

Formarea de hidraţi, precum şi de alţi solvaţi, pare a fi un factor stabilizant, deoarece este posibil să se izoleze polihalogenuri cu un anumit număr de molecule de apă, ca de exemplu $KI_3 \cdot H_2O$; $KI_7 \cdot H_2O$, care în stare anhidră nu pot fi izolaţi.

În polihalogenuri anionul este un ion complex $[X_n]^-$. În cazul polihalogenurilor mixte se consideră că halogenul cel mai puţin electronegativ devine centrul pozitiv al anionului. Acest atom nu poate fi, în general, înlocuit cu un atom mai electronegativ, pe cînd ceilalţi atomi de care se leagă pot fi substituiţi.

În polihalogenurile de tipul MX_3 anionul este un ion complex $[Br_3]^-$, $[I_3]^-$ sau un ion mixt de forma $[Br_2Cl]^-$, $[BrCl_2]^-$, $[IBr_2]^-$, $[IBrCl]^-$ etc. Cei trei atomi de halogen ai anionului monovalent sînt strîns legaţi prin legături covalente şi în reţeaua cristalină ocupă un singur nod. Cercetările au dus la concluzia că cei trei atomi de halogen sînt coliniari şi că halogenul cel mai puţin electronegativ este situat între ceilalţi doi halogeni: Cs(Br—I—Br), Cs(Cl—Br—Cl) sau Rb(Br—I—Cl). În cazul anionului $(ClBr_2)^-$ nu se ştie încă dacă structura este $(Br—Br—Cl)^-$ sau una simetrică $(Br—Cl—Br)^-$.

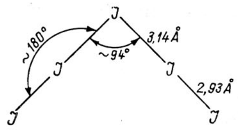


Fig. 7.11. Structura ionului I_5^- în compusul $(CH_3)_4NI_5$.

Anionii $(IF_4)^-$ și $(ICl_4)^-$ au o structură plan-pătrată, cu atomul de iod la mijloc și cu ceilalți patru atomi de halogen situați în vîrfurile patratului. Distanța I ↔ Cl a fost găsită 2,34 Å. Ionul $(ICl_4)^-$ este cel mai stabil dintre ionii de polihalogenură. Se cunosc săruri ale acestui anion cu toate metalele alcaline. Se obțin prin acțiunea iodului asupra soluțiilor clorhidrice ale clorurilor alcaline corespunzătoare. Toate sînt de culoare galbenă.

În ceea ce privește ionii $(I_5)^-$, $(I_7)^-$ și $(I_9)^-$, aceștia par a fi agregate, relativ labile. Studiul pentaiodurii de tetrametil-amoniu, $(CH_3)_4NI_5$, a stabilit pentru ionul $(I_5)^-$ structura din figura 7.11, cu două distanțe I ⟷ I mai scurte (2,93 Å), dar totuși mai lungi decît cea existentă în molecula de iod (2,67 Å), și alte două distanțe I ⟷ I mai lungi (3,14 Å), indicînd o legătură slabă, de ordinul tăriei de legătură van der Waals. Ionul $(I_5)^-$ poate fi considerat că rezultă din două molecule I_2 slab coordinate la ionul I^-.

Toate polihalogenurile sînt substanțe intens colorate în galben, portocaliu sau roșu, excepție fac numai polihalogenurile ce conțin și fluor în moleculă și care sînt albe. Sînt relativ puțin stabile; prin păstrare în aer se descompun încetul cu încetul în halogenură metalică și halogen. La descompunerea unei polihalogenuri mixte se formează sarea metalului alcalin cu halogenul cel mai electronegativ:

$$CsICl_2 \longrightarrow CsCl + ICl$$

$$2ICl \longrightarrow I_2 + Cl_2$$

Descompunerea este accelerată prin încălzire, sau de acțiunea unui solvent care dizolvă ușor halogenul.

Stabilitatea în stare solidă depinde de natura metalului și a ionului de polihalogenură. Astfel, compușii de tipul MX_3, cu o singură specie de halogen, s-au izolat numai în cazul rubidiului și cesiului ($RbBr_3$, RbI_3, $CsBr_3$, CsI_3) Existența compusului KI_3 în stare solidă nu a putut fi dovedită. Cu cît este mai mic volumul atomic al metalului cu atît mai greu este ca cei trei atomi de halogen să se lege în rețea în linie dreaptă și să prezinte un anumit grad de stabilitate.

Polihalogenurile alcaline sînt, de obicei, solubile în lichide cu constantă dielectrică mare, cum este apa, alcoolul și acetona. Solubilitatea în apă se micșorează, în general, cu creșterea masei atomice a metalului. Măsurători de solubilitate la 25°, făcute de *Grace* în sistemul $KI - I_2 - H_2O$, au dus la concluzia existenții ca faze solide a două *poliioduri hidratate*: $KI_3.H_2O$ și $KI_7.H_2O$, celelalte faze solide fiind amestecuri de iod și iodură de potasiu. Ulterior, existența celor doi hidrați a fost confirmată și s-a pus în evidență încă un hidrat al triiodurii de potasiu, $KI_3.2H_2O$, stabil la 0°C.

7.5.9. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Se cunosc sărurile metalelor alcaline, în special ale sodiului şi potasiului, cu toţi acizii. Întrucît aceste săruri se găsesc menţionate în tratatele de chimie a nemetalelor, cu ocazia descrierii diferiţilor acizi, în cele ce urmează ne vom opri numai asupra acelora care prezintă un interes practic deosebit.

1. **Carbonaţi şi dicarbonaţi,** M_2CO_3, $MHCO_3$. De la acidul carbonic, care este un acid dibazic, derivă două feluri de carbonaţi alcalini: carbonaţi neutri, M_2CO_3, şi carbonaţi acizi, $MHCO_3$, numiţi şi dicarbonaţi. Carbonatul acid de litiu, $LiHCO_3$, este singurul dintre carbonaţii acizi ai metalelor alcaline care nu se cunoaşte decît în soluţie. Incercările de a-l izola în stare solidă nu au dus la rezultat.

Cu excepţia carbonatului de litiu, toţi carbonaţii neutri sînt uşor solubili în apă. Dăm mai jos coeficienţii de solubilitate, exprimaţi în grame de sare anhidră solubilă în 100 g apă, la 20°C:

Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
1,33	21,4	113	*f. solubil*	*f. solubil*

Acidul carbonic fiind un acid slab, carbonaţii neutri ai metalelor alcaline suferă în soluţie o disociaţie hidrolitică avansată şi prezintă o reacţie puternic bazică:

$$M_2CO_3 + H_2O \longrightarrow MHCO_3 + MOH$$

Carbonaţii acizi sînt de asemenea uşor solubili în apă, cu excepţia dicarbonatului de sodiu care este mai greu solubil. Sînt mai puţin hidrolizaţi în soluţie decît carbonaţii neutri, prezentînd o reacţie bazică foarte slabă:

$$MHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + MOH$$

Prin fierbere echilibrul reacţiei se deplasează spre dreapta, deoarece acidul carbonic se descompune şi dioxidul de carbon format se degajă. Totodată se constată cum soluţia devine din ce în ce mai bazică.

Stabilitatea termică a carbonaţilor neutri este mai mare decît a carbonaţilor tuturor celorlalte metale. În atmosferă de CO_2 pot fi topiţi fără descompunere:

	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
P.t., °C	732	860	896	837	—

Stabilitatea termică creşte de la Li_2CO_3 la K_2CO_3 şi descreşte apoi de la K_2CO_3 la Cs_2CO_3, după cum se poate vedea din curbele de disociaţie $M_2CO_3 \rightleftharpoons M_2O + CO_2$ ale carbonaţilor, determinate de *Lebeau* şi prezentate în figura 7.12.

În opoziţie cu marea stabilitate termică a carbonaţilor neutri, carbonaţii acizi se descompun uşor prin încălzire, cu eliminare de CO_2, şi se transformă în carbonaţi neutri:

$$2\,MHCO_3 \longrightarrow M_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Stabilitatea termică a dicarbonaţilor creşte de la $NaHCO_3$ la $CsHCO_3$ (fig. 7.13).

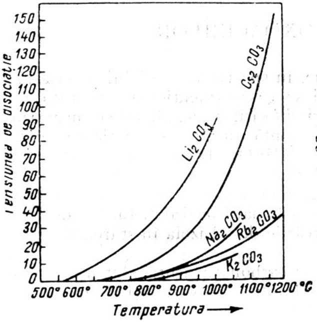


Fig. 7.12. Tensiunea de disociație a carbonaților alcalini (în mm).

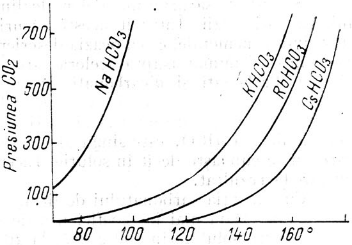


Fig. 7.13. Tensiunea de disociație a dicarbonaților alcalini.

Carbonatul de litiu, Li_2CO_3, fiind greu solubil în apă, se prepară din soluțiile sărurilor de litiu, prin precipitare cu anionul CO_3^{2-}:

$$Li_2SO_4 + K_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3 + K_2SO_4$$

$$2LiCl + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3 + 2NH_4Cl$$

Carbonatul de litiu formează cristale incolore, monocline. Solubilitatea în apă este mică și scade cu creșterea temperaturii:

Temperatura, °C	0	10	20	40	60	80
*g*Li_2CO_3 *solubile în 100 g* H_2O	1,54	1,43	1,33	1,17	1,01	0,85

Mult mai solubil este carbonatul de litiu în apă cu CO_2. În solvenți organici este insolubil.

Carbonatul de litiu este un produs industrial; servește ca materie primă pentru obținerea celor mai mulți compuși ai litiului. Se întrebuințează și în medicină la tratamentul unor boli.

Carbonatul de sodiu (*soda*), Na_2CO_3, se găsește, după cum s-a arătat (v. 7.1) în stare nativă, sub formă de mici zăcăminte sau în unele ape minerale și lacuri. Exploatarea zăcămintelor naturale de sodă prezintă doar o importanță locală, deoarece sînt plasate nefavorabil pentru o exploatare industrială. Din apele naturale se obține sodă, impurificată cu multe săruri străine, prin evaporare sub acțiunea căldurii solare. Cenușa unor plante marine, spre deosebire de cenușa plantelor terestre bogate în carbonat de potasiu, conține pînă la 20% carbonat de sodiu. Pînă în urmă cu aproximativ 150 de ani, aceasta a constituit sursa principală pentru extragerea sodei.

Primul procedeu industrial de fabricare a carbonatului de sodiu a fost elaborat de cercetătorul francez *Leblanc*, la sfîrșitul secolului al 18-lea. Acest

procedeu nu se mai aplică azi decît cel mult în regiunile unde există izvoare naturale de sulfat de sodiu. A fost înlocuit cu procedeul elaborat de *Solvay* în anul 1861, realizat la scară tehnologică în 1863 şi care s-a dovedit mult mai rentabil. Rolul procedeului Leblanc a fost însă deosebit de important pentru avîntul industriei chimice şi a reprezentat între anii 1825—1880 metoda industrială de bază pentru obţinerea carbonatului de sodiu. I s-au adus o serie de perfecţionări şi completări de către diferiţi cercetători. După 1880 procedeul Leblanc începe să decadă şi dispare complet în jurul anului 1916.

1) *În procedeul Leblanc* materiile prime de la care se pleacă sînt: clorura de sodiu, acidul sulfuric, cărbunele şi piatra de var. În prima etapă se obţine sulfatul de sodiu, din interacţia clorurii de sodiu cu acidul sulfuric concentrat la cald:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

Sulfatul de sodiu, după amestecare cu piatră de var şi cocs, se încălzeşte într-un cuptor tubular rotativ la 960°C, unde se produc următoarele reacţii:

$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaS$$

2) *Procedeul Solvay*, numit şi procedeul amoniacal, foloseşte drept materii prime: NaCl, NH_3 şi $CaCO_3$, cocs şi vapori de apă. Deosebim următoarele faze în procesele chimice care au loc:

Carbonatarea şi precipitarea dicarbonatului de sodiu. Într-o soluţie aproape saturată de clorura de sodiu în apă se introduce întîi amoniac şi apoi dioxid de carbon sub presiune. Se formează carbonat acid de amoniu, care, în reacţie de dublu schimb cu clorura de sodiu, formează dicarbonat de sodiu, greu solubil:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Reacţia de formare a dicarbonatului de sodiu este un proces reversibil, deoarece $NaHCO_3$ nu este total insolubil în apă. De modul cum decurge precipitarea depinde consumul de materii prime. Concentraţia sărurilor care iau parte, precum şi condiţiile de temperatură, determină sensul în care evoluează reacţia. Trebuiesc realizate anumite condiţii pentru a deplasa cît mai mult echilibrul spre dreapta. La 30°C se poate obţine un randament de 82,5%.

Calcinarea. După filtrare şi uscare, carbonatul acid de sodiu este transformat, prin calcinare la 170—180°C, în carbonat neutru (soda calcinată):

$$2\,NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Reacţia este reversibilă, din care cauză dioxidul de carbon, şi vaporii de apă trebuie să fie îndepărtaţi cît mai repede din sistem. În această reacţie se eliberează jumătate din cantitatea iniţială de CO_2, care este recirculată în procesul de producţie.

Recuperarea amoniacului. Din soluția de clorură de amoniu, rămasă după filtrarea carbonatului de sodiu, se recuperează amoniacul prin tratare la cald cu hidroxid de calciu:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Amoniacul este recirculat, iar în soluție rămîne $CaCl_2$, singurul deșeu al acestui proces tehnologic.

Disociația termică a calcarului și stingerea varului. Dioxidul de carbon și hidroxidul de calciu, necesare în procedeul Solvay, se obțin din carbonat de calciu:

$$CaCO_3 \longrightarrow CO_2 + CaO$$

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

O parte din dioxidul de carbon este furnizat și prin arderea cocsului.

În procedeul amoniacal se obține carbonat de sodiu de o mare puritate și cu un consum de combustibil mult mai mic decît în procedeul Leblanc, ceea ce a și determinat abandonarea acestuia din urmă. Procedeul *Solvay* se aplică în țara noastră la uzinele sodice de la Ocna Mureșului și de la Govora.

3) *Au mai fost propuse brevete pentru fabricarea sodei,* pe baza unor reacții diferite de cele descrise mai sus. Astfel, un procedeu, care a avut pentru scurt timp o oarecare importanță practică (în U.S.A), se bazează pe descompunerea, prin încălzire la roșu, a unui amestec *de criolit și piatră de var*:

$$Na_3[AlF_6] + 3CaCO_3 \longrightarrow NaAlO_2 + 3CaF_2 + Na_2CO_3 + 2CO_2$$

Aluminatul de sodiu este descompus apoi sub acțiunea dioxidului de carbon și al apei:

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$$

Carbonatul de sodiu obținut pe această cale este deosebit de pur. S-a renunțat la acest procedeu deoarece criolitul este un produs care nu apare decît în cantități limitate pe piață, și care a căpătat o întrebuințare mult mai rentabilă, la obținerea aluminiului.

Carbonatul de sodiu anhidru este o pulbere albă, cu densitatea 2,5 și cu o structură cristalină necunoscută. Se dizolvă în apă cu degajare de căldură, din cauza hidratării. Formează mai mulți *cristalohidrați*, cu următoarele puncte de tranziție:

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 32°,00C

$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ 35,°37C

$Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 109°C

Se menționează și un *trihidrat* care se transformă la 39°,8C în monohidrat. *Decahidratul,* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, numit și *sodă cristalizată,* formează cristale mari monocline care, într-un curent de aer uscat sau păstrate pe acid sulfuric ori alcool, pierd apa de cristalizare. Se poate realiza o deshidratare completă

dacă prin soluţia decahidratului în apă se trece un curent de amoniac; pe măsură ce concentraţia în amoniac creşte începe să precipite carbonatul anhidru. Heptahidratul formează cristale rombice instabile. La temperatură ridicată se formează monohidratul, rombic. Deoarece decahidratul conţine numai 37% Na_2CO_3 şi restul apă, se preferă să se fabrice în locul acestuia *monohidratul*, pus în comerţ sub denumirea de *carbonat cristalizat*.

Dintre carbonaţii metalelor alcaline, soda este produsul de cea mai largă întrebuinţare. Cantităţi enorme (aproximativ 40% din producţia totală) se consumă în industria sticlei, apoi la fabricarea săpunului, în industria chimică, industria textilă, industria celulozei. Se întrebuinţează la dedurizarea apei, în spălătorii, vopsitorii, la fabricarea prafurilor de spălat etc. Soda este materia primă în fabricarea multor compuşi ai sodiului (hidroxid de sodiu, azotat, azotit, fosfat, sulfit, dicarbonat, cromat, peroxid, ultramarin etc.). În industria metalurgică este folosită, pentru desulfurarea fontei şi a oţelului topit.

Dicarbonatul de sodiu, $NaHCO_3$, se formează ca produs intermediar în procedeul Solvay. Pentru a îndepărta NH_4HCO_3 care-l impurifică se recristalizează din apă caldă şi se usucă la 40—45°C.

În practica de laborator se obţine $NaHCO_3$ la trecerea unui curent de dioxid de carbon printr-o soluţie rece, saturată cu carbonat de sodiu:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$$

În scurt timp începe depunerea carbonatului acid de sodiu, care formează cristale monocline, incolore, greu solubile în apă. În soluţie se descompune încet, chiar la temperatura camerei, cu degajare de dioxid de carbon. Peste 65°C descompunerea se produce repede.

Dicarbonatul de sodiu se întrebuinţează la fabricarea prafurilor de copt, a agenţilor de spumare, a agenţilor de stingere a incendiilor, şi în medicină ca neutralizant al hiperacidităţii gastrice. În industria textilă serveşte la descleierea mătăsii naturale brute.

Carbonatul de potasiu (potasa), K_2CO_3, este, după sodă, carbonatul alcalin cel mai utilizat în industrie. Nu poate fi preparat prin *procedeul Solvay* întrucît dicarbonatul de potasiu este solubil în apă. Nu există un procedeu universal de preparare industrială a carbonatului de potasiu. Procedeul clasic este *procedeul Leblanc*, de la care s-a trecut apoi la alte metode, arătate mai jos:

1) *Procedeul lui Engel şi Precht* pleacă de la KCl şi se bazează pe solubilitatea redusă a sării duble pe care dicarbonatul de potasiu o formează cu $MgCO_3$. Se prepară o suspensie de $MgCO_3.H_2O$ într-o soluţie de clorură de potasiu şi se introduce dioxid de carbon sub presiune, la o temperatură cuprinsă între 17 şi 24°C, cînd are loc reacţia:

$$2KCl + 3(MgCO_3 \cdot H_2O) + CO_2 + 6H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2(KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O) + MgCl_2$$

Se separă sarea dublă, greu solubilă, care este descompusă prin încălzire în autoclave cu apă la 115—140°C, conform reacției:

$$2(KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O) \longrightarrow K_2CO_3 + 2MgCO_3 + 9H_2O + CO_2$$

Carbonatul de magneziu se tratează apoi cu o nouă cantitate de clorură de potasiu.

Descompunerea sării duble poate avea loc și la o temperatură care să nu depășească 80°C, dacă se amestecă, sub agitare, cu hidroxid de magneziu sau cu oxid de magneziu:

$$2(KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O) + MgO \longrightarrow K_2CO_3 + 3(MgCO_3 \cdot 3H_2O)$$

Principala dificultate a acestui procedeu constă în aceea că trebuie să se obțină un carbonat de magneziu suficient de reactiv și o sare dublă ușor filtrabilă. Procedeul a fost din această cauză părăsit în favoarea celui cu formiat.

2) În *procedeul cu formiat* se lasă să acționeze, la temperatură și presiune ridicată, gaz de generator, cu un conținut de 32—33% CO, asupra unei soluții de sulfat de potasiu amestecat cu var stins în proporție mol/mol. Are loc reacția:

$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO \longrightarrow 2HCOOK + CaSO_4$$

După filtrarea sulfatului de calciu, soluția este evaporată la sec, iar reziduul de formiat de potasiu este supus unei calcinări oxidante:

$$2HCOOK + O_2 \longrightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Din punct de vedere economic acest procedeu chimic este mai puțin rentabil decît procedeul electrolitic.

3) *Procedeul electrolitic* folosește ca materie primă hidroxidul de potasiu, obținut prin electroliza clorurii de potasiu. Soluția de hidroxid de potasiu este carbonatată cu cantitatea calculată de dioxid de carbon:

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

și apoi este supusă evaporării.

Țările care nu dețin zăcăminte de săruri de potasiu, au căutat să obțină potasă din mineralele care conțin potasiu, de exemplu, prin dezagregarea alunitului sau a leucitului. Nu sînt date cu privire la extinderea acestor metode la scară industrială.

Carbonatul de potasiu formează cristale incolore, de structură necunoscută. Este foarte higroscopic. Formează *doi hidrați*: $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ și $K_2CO_3 \cdot 6H_2O$. Primul este stabil la temperatura camerei și poate să existe ca fază solidă în sistemul $K_2CO_3 - H_2O$ de la —6°,2C pînă la 147°C. Cristalele $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ sînt clinorombice. Sub —6°,2C este stabil hexahidratul.

Carbonatul de potasiu este folosit la fabricarea săpunurilor moi, în industria sticlei, în vopsitorii, la albirea și spălarea lînei, la prepararea sărurilor de potasiu, precum și a altor compuși ai potasiului. Este folosit pe scară mai puțin largă decît soda, deoarece este un produs mai scump.

Carbonatul acid de potasiu, $KHCO_3$, se separă la trecerea unui curent de dioxid de carbon printr-o soluție saturată de carbonat neutru de potasiu, sau printr-o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu. Formează cristale incolore monocline. Este mai puțin solubil în apă decît carbonatul neutru de potasiu, dar mai solubil decît $NaHCO_3$:

Temperatura, °C	20	25	30
g $NaHCO_3$ solubile în 100 g H_2O	9,65	10,31	11,05
g $KHCO_3$ solubile în 100 g H_2O	33,30	36,57	39,92

Carbonatul de rubidiu, Rb_2CO_3, se poate obține prin evaporarea unei soluții de hidroxid de rubidiu și carbonat de amoniu *(Bunsen* și *Kirchhoff)* sau prin calcinarea unui amestec de azotat de rubidiu, acid oxalic și un mic adaus de acid tartric. Mai comod se poate prepara plecînd de la alaunul de rubidiu, care cu acid oxalic precipită superoxalatul de rubidiu, ce este calcinat apoi la 500—600°C:

$$2[RbH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O] \longrightarrow Rb_2CO_3 + 4CO + 3CO_2 + 7H_2O$$

Carbonatul de rubidiu formează cristale incolore, delicvescente. Soluția apoasă de carbonat de rubidiu prezintă o reacție bazică puternică. Din soluție apoasă se separă *cristalohidrații*: $Rb_2CO_3 \cdot H_2O$ și $Rb_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$.

Din acțiunea dioxidului de carbon asupra soluției de carbonat de rubidiu se formează $RbHCO_3$, mai puțin solubil, care se separă sub formă de *monohidrat,* $RbCO_3 \cdot H_2O$.

Carbonatul de cesiu, Cs_2CO_3, se prepară în mod similar cu Rb_2CO_3. Se poate obține și prin acțiunea dioxidului de carbon uscat asupra superoxidului de cesiu:

$$2CsO_2 + CO_2 \longrightarrow Cs_2CO_3 + 3/2O_2$$

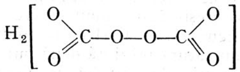
Formează cristale incolore, delicvescente. Se cunosc mai mulți cristalohidrați. Sub acțiunea dioxidului de carbon, carbonatul de cesiu se transformă în *dicarbonat,* $CsHCO_3$.

2. **Peroxocarbonați,** $M_2C_2O_6$. Prin electroliza unei soluții concentrate de K_2CO_3 sau Rb_2CO_3 se formează la anod, în urma oxidării, peroxocarbonații respectivi, conform următoarelor procese ce au loc:

$$K_2CO_3 \longrightarrow K^+ + KCO_3^-$$

$$2KC_3^- \longrightarrow K_2C_2O_6 + 2e^-$$

Sînt săruri ale acidului, necunoscut, peroxodicarbonic:



Peroxocarbonatul de sodiu nu se poate obține pe cale electrolitică; se prepară prin acțiunea dioxidului de carbon asupra peroxidului de sodiu:

$$Na_2O_2 + 2CO_2 \longrightarrow Na_2C_2O_6$$

Se cunoaște și un peroxomonocarbonat, de formulă $NaHCO_4$ și Na_2CO_4. Ultimul se formează în interacția dintre peroxidul de sodiu și fosgen:

$$2Na_2O_2 + COCl_2 \longrightarrow Na_2CO_4 + 2NaCl + 1/2O_2$$

Nici un peroxocarbonat a metalelor alcaline nu s-a obținut, pînă în prezent, în stare perfect pură.

Peroxocarbonații sînt agenți oxidanți energici. Prin ușoară încălzire se descompun după schema:

$$2K_2C_2O_6 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 2CO_2 + O_2$$

Apa îi descompune la rece, cu formare de apă oxigenată:

$$2K_2C_2O_6 + 2H_2O \longrightarrow 4KHCO_3 + H_2O_2$$

3. **Azotații metalelor alcaline,** MNO_3. Sînt săruri incolore, cristalizate, cu puncte de topire relativ joase.

	$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	$RbNO_3$	$CsNO_3$
P.t., °C	264	314	339	317	414

Azotatul de litiu și azotatul de sodiu apar sub o singură modificație: formează cristale romboedrice, izomorfe, cu o rețea de tipul calcitei. Azotații celorlalte metale alcaline prezintă mai multe modificații alotropice. Forma stabilă la temperatura obișnuită a azotatului de potasiu este cea rombică care, la 128°C, se transformă în cristale trigonale. Azotatul de rubidiu este romboedric la temperatura obișnuită, fără a fi izomorf cu $NaNO_3$. La temperatura ridicată prezintă încă trei modificații, avînd următoarele puncte de tranziție:

$$\textit{romboedric} \xrightarrow{164^\circ C} \textit{cubic} \xrightarrow{219^\circ C} \textit{hexagonal} \xrightarrow{290^\circ C} \textit{formă necunoscută}$$

Azotatul de cesiu se prezintă, la temperatura obișnuită, sub formă de cristale hexagonale care, la 154°C, trec în cristale cubice. Ambele modificații sînt izomorfe cu modificațiile corespunzătoare ale azotului de rubidiu.

Azotații metalelor alcaline sînt foarte solubili în apă ($LiNO_3$ și $NaNO_3$ sînt higroscopici). Dizolvarea în apă este însoțită de o puternică coborîre a temperaturii soluției, cu excepția azotatului de litiu care, din cauza căldurii mari de hidratare a ionilor Li^+, prezintă o căldură de dizolvare pozitivă. Solubilitatea azotaților în apă crește foarte mult cu creșterea temperaturii, după cum se poate vedea în figura 7.14. Curba care indică variația solubilității azotatului de litiu cu temperatura prezintă două puncte de inflexiune, corespunzînd punctelor de tranziție ale cristalohidraților:

$$LiNO_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{29^\circ,6C} LiNO_3 \cdot 1/2H_2O \xrightarrow{61^\circ,1C} LiNO_3$$

Azotații celorlalte metale alcaline nu formează cristalohidrați.

Azotaţii metalelor alcaline grele, KNO_3, $RbNO_3$, $CsNO_3$, formează cu acidul azotic produşi de adiţie cristalizaţi, de formulă generală $MNO_3 \cdot HNO_3$ şi $MNO_3 \cdot 2HNO_3$.

Azotaţii metalelor alcaline, cu excepţia $LiNO_3$, se deosebesc de azotaţii celorlalte metale prin produşii de descompunere termică pe care îi formează Prin încălzire peste punctul de topire se descompun în azotiţi şi oxigen, aceasta putînd constitui o metodă de obţinere a azotiţilor:

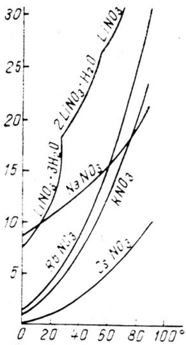


Fig. 7.14. Solubilitatea azotaţilor alcalini în apă.

$$MNO_3 \longrightarrow MNO_2 + 1/2O_2$$

Azotaţii celorlalte metale, precum şi $LiNO_3$, prin descompunere termică formează oxizi metalici şi oxizi de azot, iar azotaţii metalelor nobile dau la calcinare metal.

Temperatura de descompunere a azotaţilor creşte cu creşterea masei atomice a metalului alcalin, după cum rezultă din datele de mai jos:

	$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	$RbNO_3$	$CsNO_3$
Temperatura de disociaţie, °C	474,1	528,5	532,7	548,5	584

Dintre azotaţii metalelor alcaline numai $NaNO_3$ şi KNO_3 prezintă importanţă practică. Azotatul de sodiu se mai întrebuinţează în agricultură ca îngrăşămînt mineral, dar azi se folosesc din ce în ce mai mult diferite alte îngrăşăminte sintetice cu azot. Azotatul de potasiu se întrebuinţează la fabricarea prafului de puşcă (azotatul de sodiu nu poate fi folosit din cauză că este higroscopic). Mici cantităţi de azotat de potasiu sînt folosite în industria alimentară, la conservarea cărnii.

Azotatul de sodiu apare liber în natură, sub formă de zăcăminte. Originea acestor zăcăminte nu este încă perfect elucidată. După unii autori, ele au provenit prin descompunerea resturilor animale sau mai probabil a celor vegetale, în special a algelor marine, sub acţiunea bacteriilor. Autori mai noi presupun o origine vulcanică; erupţiile vulcanice conţin mari cantităţi de amoniac, care a putut fi transformat ulterior în azotat. *Salpetrul de Chile brut* este impurificat cu nisip, argilă şi diferite săruri ($NaIO_3$, NaCl, Na_2SO_4, $KClO_4$ etc.). Purificarea se face prin dizolvarea în apă caldă şi recristalizare la rece. Azotatul de sodiu astfel obţinut mai conţine $KClO_4$, toxic pentru plante, şi care trebuie îndepărtat, precum şi $NaIO_3$ care nu este nociv, are chiar o acţiune stimulatoare asupra plantelor. În prezent cantitatea de azotat de sodiu provenită din zăcămintele din Chile este din ce în ce mai mică. Cu dezvoltarea industriei acidului azotic sintetic, se prepară $NaNO_3$ din carbonat de sodiu şi acid azotic.

Azotatul de potasiu (silitra sau salpetrul) apare, de asemenea, liber în natură, alcătuind mici zăcăminte în India și China. Timp îndelungat azotatul de potasiu se obținea prin putrezirea dejecțiilor animale în prezența hidroxidului sau a carbonatului de potasiu. În prezent se obține prin metodele arătate mai jos.

O metodă generală de preparare a azotaților metalelor alcaline constă în descompunerea carbonaților cu acid azotic sau în neutralizarea hidroxizilor cu acid azotic.

Pentru obținerea azotatului de potasiu se mai aplică așa numitul *procedeu al conversiei*, care constă în adăugarea unei cantități echivalente de clorură de potasiu la o soluție saturată fierbinte de azotat de sodiu:

$$KCl + NaNO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + NaCl$$

La cald reacția decurge de la stînga la dreapta deoarece clorura de sodiu precipită pe măsură ce se formează.

4. **Azotiții metalelor alcaline,** MNO_2. Sînt substanțe incolore sau de culoare slab gălbuie ($RbNO_2$, $CsNO_2$), solubile în apă și în amoniac lichid. Azotitul de litiu cristalizează din soluție apoasă sub formă de monohidrat, $LiNO_3.H_2O$, iar peste 30°C sub formă de hemihidrat, $LiNO_2 \cdot 1/2H_2O$.

Azotiții metalelor alcaline pot fi topiți fără descompunere. Punctele de topire ale azotiților de Li, Na, K, sînt respectiv 223, 277 și 441°C. La temperatură ridicată are loc descompunerea termică a azotiților, care decurge conform următoarelor reacții:

$$4MNO_2 \rightleftharpoons 2M_2O + 2NO + 2NO_2$$

$$M_2O + 2NO_2 \longrightarrow MNO_2 + MNO_3$$

$$MNO_2 + NO_2 \longrightarrow MNO_3 + NO$$

$$2MNO_2 + 2NO \longrightarrow 2MNO_3 + N_2.$$

În funcție de sistemul cu care interacționează și de condițiile de reacție (concentrație, temperatură) azotiții pot să acționeze atît ca agenți oxidanți cît și ca agenți reducători.

Azotiții metalelor alcaline prezintă importanță în sinteza coloranților precum și a altor substanțe. În ultimii ani azotitul de sodiu se întrebuințează și ca inhibitor al coroziunii. Azotitul de sodiu servește și în medicină ca vasodilatator. Din cauza aplicațiilor pe care le au, prepararea azotiților prezintă un interes industrial.

1) *Se pot obține prin descompunerea termică menajată a azotaților:*

$$2MNO_3 \rightleftharpoons 2MNO_2 + O_2$$

Reacția este reversibilă, dar dacă se întrebuințează un agent reducător care să fixeze oxigenul degajat, cum este de exemplu SO_2, FeO, PbS, Pb, echilibrul se deplasează complet spre dreapta:

$$MNO_3 + Pb \longrightarrow MNO_2 + PbO$$

În industrie azotitul de sodiu se prepară prin topirea unui amestec de $NaNO_3$ şi Pb la 315°C. După răcire masa se fierbe cu apă, plumbul trecut în soluţie se precipită cu ajutorul dioxidului de carbon, se filtrează şi apoi se concentrează filtratul; se separă carbonatul de sodiu, azotatul de sodiu şi carbonatul de plumb care a mai rămas. Azotitul de sodiu rămîne în soluţia mumă din care se separă prin evaporare.

2) *Azotiţii metalelor alcaline se pot obţine şi din acţiunea oxidului de azot asupra hidroxizilor alcalini*, la temperatura camerei:

$$4NO + 2MOH \longrightarrow 2MNO_2 + N_2O + H_2O$$

$$6NO + 4MOH \longrightarrow 4MNO_2 + N_2 + 2H_2O$$

Cu creşterea temperaturii, procesul decurge după cea de a doua reacţie, cu formare de azot. Randamentul reacţiei creşte cu creşterea masei atomice a metalului alcalin.

3) *Reacţia de schimb între sarea unui metal alcalin şi azotitul unui alt metal*, din care rezultă un compus insolubil în apă, permite obţinerea comodă a azotiţilor, după reacţiile:

$$M_2SO_4 + Ba(NO_2)_2 \longrightarrow 2MNO_2 + BaSO_4$$

$$MCl + AgNO_2 \longrightarrow MNO_2 + AgCl$$

După îndepărtarea precipitatului de $BaSO_4$ sau AgCl, prin evaporarea soluţiei cristalizează azotitul metalului alcalin.

5. **Sulfaţi.** Metalele alcaline formează cu acidul sulfuric săruri neutre M_2SO_4, şi săruri acide, $MHSO_4$. Reţeaua cristalină a sărurilor neutre este alcătuită din ioni alcalini şi ioni sulfat, SO_4^{2-}. Reţeaua sărurilor acide conţine şi ioni de hidrogen, care pot forma legături de hidrogen sau pot forma cu apa de cristalizare ioni H_3O^+. Toţi sulfaţii sînt substanţe cristalizate, incolore.

Sulfaţii neutri prezintă mai multe modificaţii polimorfe. Sulfatul de litiu, Li_2SO_4, la temperatura obişnuită formează cristale monocline, care, prin ridicarea temperaturii, devin hexagonale, iar la temperatură şi mai ridicată adoptă o formă cubică. Cristalele de sulfat de sodiu anhidru sînt rombice la temperatura obişnuită, iar la 223°C se transformă în cristale hexagonale. Ceilalţi sulfaţi, K_2SO_4, Rb_2SO_4 şi Cs_2SO_4, formează cristale rombice izomorfe între ele, dar nu izomorfe cu Na_2SO_4, iar la temperatură mai ridicată trec în modificaţii hexagonale, de asemenea izomorfe. Celula elementară a cristalelor rombice este alcătuită din patru molecule. Distanţa dintre metal şi cel mai apropiat oxigen este 2,71 Å pentru K $\longleftrightarrow$ O, 2,89 Å pentru Rb $\longleftrightarrow$ O, 3.10 Å pentru Cs $\longleftrightarrow$ O.

Sulfaţii neutri sînt substanţe greu fuzibile, spre deosebire de sulfaţii acizi a căror puncte de topire sînt mult mai coborîte:

Sulfaţii neutri	Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
P.t., °C......	860	885	1069,1	1074	1019
Sulfaţii acizi	$LiHSO_4$	$NaHSO_4$	$KHSO_4$	$RbHSO_4$	$CsHSO_4$
P.T., °C......	170	186	218,6	—	150—200

La calcinare sulfații acizi se transformă întîi în pirosulfați și apoi, la temperatură mai ridicată, trec în sulfați, cu degajare de trioxid de sulf:

$$2M\mathrm{HSO_4} \longrightarrow M_2\mathrm{S_2O_7} + \mathrm{H_2O}$$

$$M_2\mathrm{S_2O_7} \longrightarrow M_2\mathrm{SO_4} + \mathrm{SO_3}$$

Toții sulfații sînt ușor solubili în apă și insolubili în alcool. Sulfații neutri se dizolvă în apă cu reacție neutră, iar sulfații acizi, numiți și disulfați, se dizolvă cu o reacție acidă. Sulfatul de litiu, sulfatul de sodiu și disulfatul de sodiu sînt substanțe foarte higroscopice. Din soluția apoasă de sulfat de litiu se separă cristale monocline ale *monohidratului*, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, stabil peste 0°C. La temperatură joasă există, probabil, și un dihidrat. Monohidratul este optic activ și posedă proprietăți piezo- și piroelectrice. În soluție este optic inactiv. Molecula de apă este foarte strîns legată în monohidrat și nu este cedată decît la 130°C.

Sulfatul de sodiu formează un decahidrat și un heptahidrat. Punctul de transformare al decahidratului, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, în sulfat de sodiu anhidru este 32°,384 C și este un punct bine cunoscut în termometrie. Prin încălzirea decahidratului are loc o dizolvare în apa de cristalizare și separarea sării anhidre. La punctul de transformare coexistă în echilibru sulfatul de sodiu anhidru cu decahidratul și soluția cu vapori de apă. Prezența unei substanțe străine determină o coborîre a punctului de transformare și dacă concentrația substanței nu este prea mare se aplică legea criscopiei a lui *Raoult* și *van't Hoff*. Coborîrea molară a punctului de transformare este în acest caz 3°,25 C. Cum $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ este un solvent neionizat pentru anumite săruri, servește pentru determinări de greutăți moleculare.

Decahidratul Na_2SO_4, $10H_2O$ este cunoscut de obicei sub denumirea de *sarea lui Glauber*. Formează prisme mari monocline, incolore. Este efluorescent; în aer uscat pierde apa de cristalizare și se transformă în sare anhidră. Deshidratarea are loc mai repede dacă este păstrat în exicator pe acid sulfuric sau pe alcool. Prin transformarea decahidratului în sulfat neutru nu are loc nici o modificare a susceptibilității magnetice, ceea ce dovedește că moleculele de apă sînt slab legate.

Heptahidratul, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, se separă alături de decahidrat prin răcirea sub 5°C a unei soluții apoase saturate de sulfat de sodiu Heptahidratul este metastabil și are punctul de transformare aproximativ 24°C.

Sulfații celorlalte metale alcaline, K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, se separă din soluție apoasă fără apă de cristalizare.

Solubilitatea sulfaților alcalini în apă variază diferit cu temperatura, în funcție de natura metalului. Solubilitatea sulfatului de litiu scade cu creșterea temperaturii. Solubilitatea sulfatului de sodiu crește cu temperatura pînă la punctul de transformare (32°,384C) și apoi începe să scadă. Solubilitatea sulfaților de K, Rb, Cs, crește ușor cu creșterea temperaturii.

În industrie, *sulfatul de sodiu se obține ca produs secundar la prepararea acidului clorhidric* din clorură de sodiu și acid sulfuric. Reacția decurge în două etape: la rece se formează sulfatul acid de sodiu, iar la cald sulfatul neutru.

Se mai obţine şi din reziduurile solubile rămase la prepararea clorurii de potasiu. Acestea conţin NaCl şi $MgSO_4$ care interacţionează după schema:

$$NaCl + MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2$$

La rece echilibrul se deplasează spre dreapta şi cristalizează din soluţie $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$. Din această cauză procedeul se aplică în timpul iernii. Acest proces are loc şi în natură: pe fundul golfului Kara-Bogaz-Gol (din Marea Caspică), care conţine mari cantităţi de clorură de sodiu şi sulfat de magnetiu, se depune în timpul iernii un strat gros de *sare Glauber*.

Sulfatul de potasiu se obţine din cainit, schönit sau alte săruri duble, naturale, care sînt scindate prin dizolvare în apă şi apoi din soluţie, prin stabilirea unor condiţii bine determinate, se precipită K_2SO_4.

Din clorură de potasiu se poate obţine sulfatul prin tratare cu sulfat de magneziu în soluţie apoasă, cînd are loc următorul schimb:

$$MgSO_4 + 2\,KCl \rightleftharpoons K_2SO_4 + MgCl_2$$

Sulfatul de potasiu împreună cu sulfatul de magneziu formează o sare dublă greu solubilă:

$$K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O \longrightarrow K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$$

care, după filtrare şi spălare, este tratată din nou cu clorură de potasiu, rezultînd o nouă cantitate de sulfat de potasiu:

$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O + 2KCl \longrightarrow 2K_2SO_4 + MgCl_2 \cdot 6H_2O$$

Sulfaţii celorlalte metale alcaline, Li, Rb, Cs, *se prepară din hidroxizii sau carbonaţii respectivi prin tratare cu acid sulfuric.*

Pentru obţinerea sulfaţilor acizi poate servi una din următoarele reacţii:

$$M_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2MHSO_4$$

$$MCl + H_2SO_4 \longrightarrow MHSO_4 + HCl$$

$$MNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MHSO_4 + HNO_3$$

Mari cantităţi de sulfat de sodiu şi de sulfat de potasiu se întrebuinţează în primul rînd în industria sticlei. Sulfatul de sodiu serveşte, în afară de aceasta, în industria hîrtiei, în industria textilă (în vopsitorie, la apretarea ţesăturilor), la prepararea unor pigmenţi minerali (ultramarinul) şi în medicină. Sulfatul de potasiu se întrebuinţează în agricultură ca îngrăşămînt mineral cu potasiu şi la fabricarea alaunilor.

Sulfatul acid de sodiu, $NaHSO_4$, şi sulfatul acid de potasiu, $KHSO_4$, se întrebuinţează în analize pentru a solubiliza anumite substanţe greu solubile, prin transformarea acestora în sulfaţi. Se întrebuinţează şi pentru curăţirea creuzetelor de platină.

Alaunii sînt sulfaţi dubli a unui metal monovalent şi a unui metal trivalent, cristalizaţi cu 12 molecule de apă, de formulă generală $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 . 12H_2O$. Cationul monovalent este de obicei ionul unui metal alcalin, sau ionii NH_4^+, Tl^+.

Se constată că tendința metalelor alcaline de a forma alauni crește cu creșterea razei ionice, de la sodiu spre cesiu. În același sens crește stabilitatea alaunilor, iar solubilitatea în apă descrește. Litiul, avînd raza ionică mult mai mică, nu formează alauni; chiar alaunul de sodiu și aluminiu pare a fi stabil numai între 11 și 39°C.

Toți alaunii cristalizează în sistemul cubic și sînt izomorfi. Studiul cu raze X a alaunilor de crom și a alaunilor de aluminiu cu metalele alcaline a arătat că aranjarea unităților structurale M^+, M^{3+}, SO_4^{2-} și H_2O nu este la toți aceeași și că depinde de raza ionului alcalin M^+. Se pot deosebi trei tipuri de structuri: tipul α, pe care îl formează alaunii de potasiu și rubidiu, tipul β, caracteristic alaunilor de cesiu și tipul γ, caracteristic pentru alaunii cu ionul M^+ mic, cum este ionul de sodiu.

6. **Peroxodisulfați.** Prin oxidarea sulfaților metalelor alcaline se formează peroxodisulfați, $M_2S_2O_8$. Oxidarea se poate efectua pe cale anodică sau pe cale chimică. Prin oxidarea anodică a unei soluții de sulfat alcalin, puternic acidulată cu acid sulfuric, au loc următoarele reacții:

$$M_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2MHSO_4$$

$$2MHSO_4 \longrightarrow 2MSO_4^- + 2H^+$$

$$2MSO_4^- \longrightarrow M_2S_2O_8 + 2e^-$$

Pentru obținerea peroxodisulfatului de potasiu se poate întrebuința și reacția de oxidare a sulfatului de potasiu, pe cale chimică, cu fluor, în prezență de acid fluorhidric:

$$3K_2SO_4 + F_2 + 2HF \longrightarrow K_2S_2O_8 + 3KF + KSO_3F + H_2O$$

Se formează și din acțiunea fluorului asupra unei soluții reci de $KHSO_4$ în apă:

$$2KHSO_4 + F_2 \longrightarrow K_2S_2O_8 + 2\,HF$$

Peroxodisulfatul de sodiu se obține comod în reacția dintre peroxodisulfatul de amoniu și hidroxidul de sodiu:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2NaOH \longrightarrow Na_2S_2O_8 + 2\,NH_3 + 2H_2O$$

Stabilitatea peroxodisulfaților este relativ mică. Descompunerea termică a $Na_2S_2O_8$ începe la 95°C, iar cea a $K_2S_2O_8$ începe la 125°C. În soluție apoasă se descompun încet la temperatura camerei și repede la cald.

Peroxodisulfații alcalini formează cu metalele săruri duble. Reacția este cantitativă cu Mg, Zn, Cd, Cu, Fe, Co, Ni. Zincul formează cu peroxodisulfatul de potasiu compusul $K_2[Zn(SO_4)_2]$. $6H_2O$. Peroxodisulfații alcalini sînt agenți oxidanți energici.

Sulfiții metalelor alcaline, M_2SO_3. Sînt săruri cristalizate, incolore, ușor solubile în apă. Din soluție apoasă sulfitul de Li, Na, K se separă sub formă de hidrați. *Se cunosc următorii cristalohidrați* a acestora: $Li_2SO_3 \cdot H_2O$; $Li_2SO_3 \cdot 6H_2O$; $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ și $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$.

O metodă generală de obţinere a sulfiţilor constă în interacţia dintre SO_2 şi un hidroxid sau un carbonat alcalin (v. vol. II, p. 431). Se formează şi din acţiunea ozonului asupra sulfurilor alcaline, sau prin încălzirea tiosulfaţilor:

$$M_2S + O_3 \longrightarrow M_2SO_3$$

$$M_2S_2O_3 \longrightarrow M_2SO_3 + S$$

Sulfiţii se oxidează cu mare uşurinţă trecînd în sulfaţi. Din această cauză, Na_2SO_3 şi K_2SO_3, se întrebuinţează în industrie ca agenţi reducători. Sulfitul de sodiu se întrebuinţează şi în fotografie pentru stabilizarea băilor de developare şi de fixare, în industria textilă pentru îndepărtarea clorului din fibrele albite cu acesta, şi în medicină ca antiseptic.

Sulfiţii acizi (disulfiţi), $NaHSO_3$ şi $KHSO_3$, se formează prin saturare cu SO_2 a unei soluţii de hidroxid de sodiu, respectiv de hidroxid de potasiu. La evaporarea soluţiei, în prezenţă de dioxid de sulf sau de hidrogen, $NaHSO_3$ se separă sub forma unei substanţe albe, iar $KHSO_3$ sub formă de cristale incolore.

Disulfiţii metalelor alcaline sînt uşor solubili în apă. Prin conservare, mai repede prin încălzire, se transformă în $M_2S_2O_5$.

Sulfitul acid de sodiu se întrebuinţează ca agent reducător în vopsitorie, apoi ca agent de albire şi ca materie primă în obţinerea *ditionitului de sodiu*, $Na_2S_2O_4$. Ditionitul de sodiu este mult întrebuinţat la reducerea coloranţilor de cadă, precum şi în analiza de gaze, la absorbţia oxigenului. Serveşte şi la fabricarea rongalitului.

Dintre sărurile celorlalţi acizi oxigenaţi ai sulfului cu metalele alcaline menţionăm *tiosulfatul de sodiu*, care se poate obţine prin metodele descrise în vol. II. al tratatului (v. p. 461).

Tiosulfatul de sodiu rezultă ca produs secundar în multe procese industriale. În prezent se obţine în deosebi la sinteza coloranţilor cu sulf. La prepararea negrului de sulf din polisulfură de sodiu şi dinitrofenol, polisulfura este oxidată de dinitrofenol la tiosulfat care cristalizează din soluţie sub forma de *pentahidrat*, $Na_2S_2O_3.5H_2O$. Se cunosc două modificaţii ale pentahidratului: o modificaţie monoclină, stabilă, şi una instabilă, care cristalizează din topitură. În afară de pentahidrat se cunosc şi alţi cristalohidraţi ai tiosulfatului de sodiu, care pierd complet apa de cristalizare numai la 215°C. În lipsă de aer tiosulfatul de sodiu este stabil pînă la 400°C. Tiosulfatul de sodiu, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ este solubil în apă şi formează uşor soluţii suprasaturate.

7.5.10. COMBINAŢII COMPLEXE

Tendinţa metalelor alcaline de a forma combinaţii complexe este redusă din cauza configuraţiei stabile de gaz rar a ionilor pe care îi generează, precum şi din cauza razelor mari şi a acţiunii polarizante slabe pe care o au aceşti

ioni monovalenți. Tendința de a forma combinații complexe scade de la litiu la cesiu, odată cu creșterea razei ionice.

Din compușii coordinativi pe care îi formează toate metalele alcaline cu aldehida salicilică, s-au dedus următoarele cifre de coordinație: patru pentru litiu și sodiu; patru și șase pentru celelalte metale alcaline. Numai în cazul rubidiului compușii hexacoordinați sînt mai stabili decît cei tetracoordinați. În cazul potasiului, compușii hexacoordinați se obțin greu, iar în cazul cesiului există o mică diferență între stabilitatea compușilor tetra- și a celor hexacoordinați. Se observă preferința litiului pentru coordinarea moleculelor mici (apă, alcool etc.), explicată prin volumul ionic mic pe care îl are. Metalele alcaline grele au tendință de a coordina molecule mari.

Pînă în ultima vreme se cunoșteau puține exemple de compuși coordinativi, relativ stabili a ionilor M^+. Astfel, LiI formează complecși cu amoniacul, cu aminele primare, secundare și terțiare, cu alcooli și cu SO_2. Aceștia se descompun însă toți în contact cu apa pentru a da ionul $[Li(OH_2)_4]^+$ și prezintă la echilibru o apreciabilă tensiune de vapori a ligandului. Existența ionului complex $[ML_n]^+$ în prezența apei înseamnă că echilibrul:

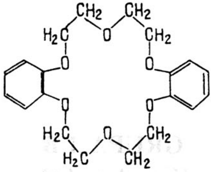
$$[ML_n]^+ + nH_2O \rightleftharpoons [M(OH_2)_n]^+ + nL$$

trebuie să fie deplasat spre stînga, ori pentru liganzi cum este amoniacul este clar că acesta este deplasat spre dreapta.

În ultima vreme, *Hands și Mercer* (1968) au descris un mare număr de compuși coordinativi în care Li^+ sau Na^+ coordinează patru atomi de oxigen de la patru molecule Ph_3PO, în combinație cu anioni mari, cum sînt ClO_4^-, I^-, NO_3^-. Acești compuși sînt descompuși relativ încet de apă și reprezintă, probabil, unii din cei mai stabili compuși coordinativi ai metalelor alcaline cu liganzi monodentați, preparați pînă în prezent. Stoechiometria acestor compuși corespunde la $MX.4Ph_3PO$ sau $MX.5Ph_3PO$ (exemplu $LiI.5Ph_3PO$; $LiBr.5Ph_3PO$), însă este probabil că ambele tipuri de compuși conțin ionul $[M(OPPh_3)_4]^+$, în care moleculele de trifenilfosfinoxid sînt dispuse tetraedric în jurul ionului M^+, iar în cazul compușilor $MX.5Ph_3PO$ o moleculă Ph_3PO este nefixată în rețea. Încercările de a prepara complecși similari de la sărurile de K, Rb, Cs, sau de la sărurile de Li și Na cu anioni mici, cum ar fi F^- și Cl^-, nu au dus la rezultat. Aceasta demonstrează importanța crucială a volumului cationului și a anionului în determinarea stabilității compușilor solizi.

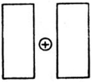
Una din cele mai importante succese obținute în anii din urmă în chimia metalelor alcaline este sinteza și cercetarea complecșilor pe care ionii metalelor alcaline îi formează cu liganzi polieteri macrociclici. *Pederson* (1967; 1970) a sintetizat 33 de astfel de polieteri ciclici, conținînd de la 3 la 20 atomi de oxigen și a constatat că cei care conțin 5—10 atomi de oxigen formează complecși stabili cu o mare varietate de ioni M^+, M^{2+} și M^{3+}. Structura unui

astfel de polieter macrociclic, corespunzînd formulei $C_{20}H_{24}O_6$, este următoarea:

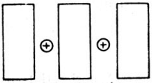


Denumirea acestei substanţe este dibenzo-18-crown-6 (18 indică numărul atomilor din ciclul polieteric, 6 numărul atomilor de oxigen din acest ciclu, iar „crown" înseamnă în limba engleză coroană).

Pederson a studiat stoechiometria complecşilor cristalini pe care acest ligand îi formează cu tiocianaţii metalelor alcaline şi a găsit următoarele raporturi polieter/cation: 1/1 pentru K^+; 1/1 şi 2/1 pentru Rb^+, iar pentru Cs^+ 2/1 şi 3/2. Relaţia dintre stoechiometrie şi volum pare a fi simplă; dacă volumul cationului este suficient de mic ca să intre în interiorul inelului polieteric rezultă complecşi 1/1, însă dacă volumul cationului este prea mare se formează complecşi 2/1 şi 3/2, pentru care Pederson propune o structură „sandwich":



Complex 2/1



Complex 3/2

S-a constatat că preferinţa ligandului dibenzo-18-crown-6 pentru cationi este funcţie de solvenţi: în tetrahidrofuran preferinţa este următoarea: $Na^+ \gg K^+ > Cs^+ > Li^+$, dar în alţi solvenţi $K^+ > Na^+$.

8

GRUPA I B
(Cu, Ag, Au)

Caracterele generale. Grupa I B, cunoscută și sub denumirea de subgrupa cuprului, cuprinde elementele tranziționale: cupru, argint și aur. Sînt situate în aceeași grupă cu metalele alcaline, de care se deosebesc esențial din punct de vedere al proprietăților, apropiindu-se mai mult de metalele care le preced în grupa a VIII-a: cuprul de nichel, argintul de paladiu, iar aurul de platină. Este interesant de menționat că însuși *Mendeleev*, surprins de marea deosebire dintre caracterele metalelor alcaline și cele ale metalelor din subgrupa cuprului, le-a situat pe acestea din urmă în grupa a VIII-a: cuprul după nichel, argintul după paladiu și aurul după platină. Le-a trecut, în paranteză, și în grupa I pentru a respecta continuitatea înșirării elementelor.

Tabelul 8.1

Proprietăți fizice ale elementelor din grupa I B

Element. / Proprietate	Cupru Cu	Argint Ag	Aur Au
Numărul atomic	29	47	79
Masa atomică	63,546	107,868	196,967
Compoziția izotopică (numărul de masă și abundența relativă în litosferă)	63(68,9%)	107(51,92%)	197(100%)
	65(31,1%)	109(48,08%)	
Configurația electronică	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Structura cristalină	Cubică cu fețe centrate		
Volumul atomic la 20°C($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	7,11	10,27	10,22
Densitatea la 20°C ($g \cdot cm^{-3}$)	8,98	10,54	19,43
Raza metalică (Å)	1,28	1,44	1,44
Raza covalentă după *Pauling* (Å)	1,35	1,53	1,50

Tabelul 8.1 (continuare)

Proprietate \ Element	Cupru Cu	Argint Ag	Aur Au
Raza ionică după *Pauling* (Å)			
M^+	0,96	1,26	1,37
M^{2+}	0,72		
M^{3+}			0,85
Duritatea (în scara Mohs)	2,5–3	2,5–2,7	2,5
Temperatura de topire (°C)	1083	960,5	1063
Temperatura de fierbere °C)	2310	1950	2600
Căldura specifică la 20°C (cal · g^{-1} · $grad^{-1}$)	0,092	0,056	0,031
Conductivitatea termică la 0°C (cal · cm^{-1}·s^{-1} · · $grad^{-1}$)	0,94	1,0	0,75
Rezistivitatea la 0°C (μΩ · cm)	1,692	1,47	2,44
Conductivitatea electrică (Hg = 1)	55,6	63,9	38,5
Electronegativitatea (după *Pauling*)	1,9	1,9	2,1
Energia de ionizare (eV):			
$M \xrightarrow{-e^-} M^+$	7,72	7,87	9,22
$M^+ \xrightarrow{-e^-} M^{2+}$	20,29	21,58	20,50
$M^{2+} \xrightarrow{-e^-} M^{3+}$	36,83	34,82	39,56
Potențialul normal, E°, la 25°C (V):			
M/M^+	−0,522	−0,799	−1,70
M/M^{2+}	−0,345	−1,39	
M/M^{3+}	—	—	−1,50
Abundența elementului în scoarța pămîntului, în % de greutate (parametrii Clark)	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Cunoașterea structurii atomice a elementelor a justificat plasarea cuprului și a congenerilor săi în aceeași grupă cu metalele alcaline, deoarece, similar cu acestea, posedă tot un singur electron exterior într-un orbital *s*. Deosebirea constă în configurația electronică a penultimului strat: cuprul, argintul și aurul au fiecare cîte 18 electroni în penultimul strat, pe cînd metalele alcaline au fiecare cîte 8 electroni. Între aur și cesiu mai există o deosebire prin faptul că substratul 4*f* este completat la aur cu 14 electroni, pe cînd la cesiu este liber.

Avînd aceeași configurație electronică a stratului de valență, analogia dintre metalele grupei IB și metalele alcaline se reflectă mai mult în spectrele optice decît în comportarea chimică. În stare fundamentală toate au același simbol *Russel-Saunders* $^2S_{1/2}$. Cuprul și congenerii săi prezintă însă și sisteme de termeni spectrali datorită excitării electronilor *d* și care, evident, nu apar în spectrele metalelor alcaline. Liniile din sistemele secundare de termeni spectrali sînt mai puțin numeroase și mai puțin intense în cazul argintului decît în cazul cuprului și a aurului, dovedind o mobilitate mai mică a electronilor *d*. Aceasta concordă cu stabilitatea redusă a compușilor argintului în trepte de valență superioare la I.

Deosebirea dintre configurația penultimelor strate explică diferența dintre proprietățile elementelor din subgrupa metalelor alcaline și subgrupa cuprului. În cazul metalelor alcaline, configurația de opt electroni a penultimului strat are un puternic efect de ecranare asupra nucleului, încît acesta își exercită numai într-o slabă măsură forța de atracție asupra electronului periferic *s* care, din această cauză, poate fi cedat cu mare ușurință, de unde rezultă: potențialele de ionizare mici și marea reactivitate chimică a metalelor alcaline. La metalele din subgrupa cuprului, configurația de 18 electroni a penultimului strat exercită o ecranare slabă asupra nucleului, ceea ce face ca electronul exterior *s* să fie mai strîns legat de atom și în consecință potențialele de ionizare să fie mult mai ridicate și reactivitatea chimică mult mai mică. În cazul aurului, existența substratului 4*f* completat cu electroni, scade și mai mult puterea de ecranare, ceea ce explică scăderea reactivității în sensul Cu $\longrightarrow$ Ag $\longrightarrow$ Au.

Diagrama nivelelor de energie ne arată că diferența dintre energia cu care sînt legați electronii *ns* (n = numărul cuantic principal al stratului exterior) și electronii $(n-1)d$ este relativ mică. Din această cauză, la elementele din grupa IB, intervin ca electroni de valență și electronii *d* ai penultimului strat, ceea ce explică posibilitatea acestor metale de a funcționa în diferite trepte de valență. Cu toate că potențialele de ionizare de ordinul 2, respectiv 3 sînt mult mai ridicate decît potențialele de ionizare de ordinul întîi (v. tabelul 8.1), diferența de energie poate fi compensată prin energia de rețea, sau prin energia de hidratare.

În cazul argintului, se constată că diferența dintre primul și cel de al doilea potențial de ionizare este mai mare decît în cazul cuprului, ceea ce ne permite să înțelegem de ce în reacțiile chimice obișnuite argintul nu formează compuși divalenți. În schimb, cei mai stabili compuși ai cuprului în soluție sînt cei divalenți, din cauza energiei mari de hidratare a ionilor Cu^{2+}. În soluție ionii Cu^+ suferă următoarea disproporționare:

$$2Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Cu$$

În cazul aurului, diferența de energie dintre electronii 6*s* și 5*d* este foarte mică. Faptul că sînt mai stabili compușii trivalenți decît cei divalenți înseamnă că desprinderea unui electron din 5*d*, după ce a fost extras electronul 6*s*, duce la o configurație mai puțin stabilă decît în cazul cînd se desprind doi electroni din 5*d* și rămîne ionul Au^{3+}. Sigur că explicația trebuie căutată în existența substratului 4*f*, complet, care este liber la Cu și Ag. Ionul Au^{3+}

este complexat în toate soluțiile, de obicei sub formă de anion, ca de exepmplu: $[AuCl_4]^-$, $[AuCl_3OH]^-$ etc. Ionul Au^+ este de asemenea mai stabil sub formă de complecși sau sub formă de combinații insolubile, deoarece în prezența apei suferă o disproporționare:

$$3Au^+ \longrightarrow Au^{3+} + 2Au$$

Existența compușilor de Au(II) este îndoielnică.

Indiferent de starea de valență în care se află, ionii de cupru, argint și aur nu au configurație de gaz rar și din această cauză au o acțiune polarizantă mare și deci o accentuată tendință de a forma combinații complexe. Această tendință lipsește la ionii metalelor alcaline, cu simetrie sferică, deci, cu acțiune polarizantă mică. Tot din cauza acțiunii polarizante mari, procentul de caracter ionic al legăturilor pe care metalele din subgrupa cuprului le formează este mai mic decît cel al metalelor alcaline și scade de la cupru la aur.

Deosebirea dintre proprietățile fizice ale metalelor din grupa IB și cele ale metalelor din grupa I A, se explică tot pe baza electronilor *d* ai penultimului strat, care, la elementele grupei I B intervin și în legătura metalică, făcînd ca energiile de rețea să fie mai mari. În consecință, temperaturile de topire, căldurile de vaporizare, densitățile metalelor din grupa I B sînt mult mai ridicate decît cele ale metalelor alcaline. Volumele atomice sînt mici, și, la aur, datorită completării nivelului 4*f*, se observă o contracție, analoagă cu contracția lantanidelor. În tabelul 8.1 sînt trecute caracteristicile fizice și configurația electronică a elementelor din grupa I B.

Cuprul și congenerii săi cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate, similar cu Ni, Pd, Pt, pe cînd metalele alcaline cristalizează în rețea cubică centrată intern. Argintul și aurul au rețele elementare aproape de aceleași dimensiuni, din care cauză formează soluții solide. Cuprul, care are dimensiunile rețelei mai mici, formează cu aurul, numai la temperaturi ridicate, soluții solide, care se descompun prin răcire. Pentru sistemul Cu—Ag limitele de solubilitate sînt foarte mici.

Metalele din subgrupa cuprului sînt deosebit de maleabile și ductile; aurul este cel mai ductil și maleabil dintre metale. Toate se caracterizează printr-o conductibilitate electrică și termică foarte mare. Dintre toate metalele, cea mai mare conductibilitate electrică și termică o are argintul, după care urmează cuprul. Sînt metale diamagnetice și prin aceasta diferă de metalele alcaline, precum și de Ni, Pd, Pt.

Este de remarcat că argintul deși este elementul de mijloc al grupei I B, posedă o serie de proprietăți ce nu se intercalează între cele ale cuprului și aurului, avînd fie valorile minime, fie valorile maxime. Astfel, argintul are cel mai mic punct de topire și de fierbere, cel mai mic modul de elasticitate, în schimb are cea mai mare susceptibilitate magnetică.

Cuprul, argintul și aurul, avînd numere atomice impare, prezintă puțini izotopi naturali (v. tabelul 8.1). Pe cale artificială s-a reușit să se obțină un mare număr de izotopi a acestor elemente, majoritatea cu viață scurtă, însă unii cu o perioadă de înjumătățire suficient de lungă pentru a putea fi studiați și aplicați.

8.1. CUPRUL

Scurt istoric. Cuprul a fost primul metal întrebuințat de om pentru scopuri practice. La început s-a folosit cuprul nativ, aflat în anumite zăcăminte, apoi s-a trecut la extragerea cuprului din minereurile oxidice, prin încălzire cu cărbune. Ulterior s-a ajuns la descoperirea bronzului care, după epoca neolitică, a marcat începutul unei noi ere în istoria omenirii. Bronzul era întrebuințat la confecționarea armelor, a diferitelor vase și obiecte, precum și la confecționarea podoabelor și a ornamentelor. În Europa se apreciază că epoca bronzului s-a extins între anii 3000 și 1000 î.e.n.

Denumirea de cupru provine de la numele insulei Cipru, bogată în zăcăminte de cupru și care, după ce a fost cucerită de la perși de către romani, a devenit sursa principală a Romei pentru extragerea acestui metal. Romanii l-au denumit inițial *aes cyprium*, apoi *cyprium*, *cyprum* și în final *cuprum*, denumire care s-a păstrat pînă azi și de la care provine și simbolul elementului.

8.1.1. STARE NATURALĂ

Cuprul este un element mult răspîndit în natură, dar numai în puține locuri apare în cantități mari. Conținutul scoarței pămîntului în cupru este sub 0,01% în procente de greutate. Există trei categorii de minereuri de cupru: minereuri ce conțin cupru nativ, minereuri în care cuprul apare sub formă de compuși oxigenați (oxizi, carbonați, sulfați, silicați etc.), și minereuri în care cuprul apare sub formă de sulfuri.

Cuprul nativ a provenit prin reducerea diferiților compuși ai cuprului. Se găsește sub formă de pepite; de obicei de dimensiuni mici, dar s-au găsit și pepite de cupru cîntărind pînă la trei tone. Cuprul nativ este de obicei foarte curat, uneori atinge o puritate de 99,9% Cu. Impuritățile cele mai frecvente întîlnite în cuprul nativ sînt argintul, fierul și urme de plumb. În unele cazuri conținutul în argint atinge un procent apreciabil (cuprul argentifer) mergînd pînă la 7% Ag, iar conținutul în fier pînă la 2,5%. Argintul este de obicei inclus mecanic în pepitele de cupru. Aurul, sub formă de soluție solidă, apare mai rar în cuprul nativ și poate atinge uneori un procent de 2—3% (cuprul aurifer). Cuprul nativ poate conține uneori și incluziuni de oxid de cupru (II), provenit de pe urma unei parțiale oxidări la suprafață. Cuprul nativ, aflat în cantități mai mari în unele zăcăminte a constituit probabil, în trecut, o sursă pentru exploatarea acestui metal. În prezent zăcămintele de cupru nativ au rămas sporadice și nu mai prezintă importanță pentru industria cuprului, păstrînd doar o însemnătate mineralogică. Cele mai importante zăcăminte de cupru nativ se mai găsesc la ora actuală în U.R.S.S. și în America de Nord, în regiunea Lacului Superior. Și la noi în țară se găsesc la Baia de Aramă.

Mineralele oxidice de cupru se întîlnesc de obicei la suprafață sau aproape de suprafața solului, în timp ce mineralele de sulfuri de cupru se află în pro-

funzime. În majoritatea cazurilor în acelaşi zăcămînt se găsesc la suprafaţă mineralele oxidice, iar în adîncime mineralele de sulfuri de cupru. *Cupritul*, Cu_2O, rezultă aproape exclusiv prin oxidarea calcozinei. Formează cristale octaedrice, de culoare roşie pînă la cenuşiu. *Tenoritul* sau *melaconitul*, CuO, se prezintă în cristale monocline de culoare neagră sau neagră-cenuşie. *Malachitul*, $CuCO_3.Cu(OH)_2$, este cel mai răspîndit din categoria mineralelor oxidice. Cristalizează în sistemul monoclinic şi este de culoare verde caracteristică, cu luciu sticlos. *Azuritul*, $2CuCO_3.Cu(OH)_2$, este tot un carbonat bazic de cupru, cristalizat în sistemul monoclinic, de culoare albastră închisă.

Alte minerale oxidice, mai puţin importante sînt: *calcanitul*, $CuSO_4.5H_2O$, de culoare albastră, *brochantitul*, $CuSO_4.3Cu(OH)$, tot de culoare albastră, *crisocolul*, $CuSiO_3.nH_2O$, care are aspectul unui gel de culoare albastră deschisă, verde sau brună, şi *atacamitul*, $CuCl_2.3Cu(OH)_2$, o clorură bazică de cupru, mai rar întîlnită.

Mineralele de sulfuri de cupru sînt cele mai frecvente şi cele mai importante. *Calcozina*, Cu_2S, se întîlneşte de obicei sub formă de mase granulare compacte, mai rar sub formă de cristale ce aparţin sistemului rombic. Este de culoare cenuşie ca plumbul, cu luciu metalic. Sub acţiunea diferiţilor agenţi chimici trece uşor în cuprit, malachit, azurit sau alte minerale oxidice. *Covelina*, CuS, nu formează zăcăminte independente, dar se află în mici cantităţi în toate minereurile de sulfuri de cupru. Apare de obicei sub formă de pojghiţă fină de culoare albastră-indigo. *Calcopirita*, $CuFeS_2$, se întîlneşte în asociaţie cu alte minerale (pirită, blendă, galenă etc.) aproape în toate zăcămintele hidrotermale de sulfuri. Apare de obicei în mase compacte sau sub formă de granule diseminate. Calcopirita cristalizează în sistemul patratic şi prezintă o reţea tetragonală relativ simplă (fig. 8.1), apropiată de reţeaua cubică. Are o culoare galbenă ca alama, deseori cu reflexe galbene închise şi cu irizaţii. Minereurile care conţin calcopirită reprezintă una din sursele principale de obţinere a cuprului. În ţara noastră calcopirita este cel mai răspîndit mineral de cupru.

Bornitul, Cu_3FeS_3 sau Cu_5FeS_4, are o compoziţie chimică care variază în limite foarte largi, întrucît poate conţine, sub formă de soluţii solide, calcozină şi calcopirită. Deseori conţine şi argint. Bornitul prezintă o reţea cubică complexă, în care s-a pus în evidenţă, prin cercetări cu raze X, existenţa a două feluri de ioni de cupru, ce ocupă poziţii diferite în reţea: patru ioni de cupru sînt monovalenţi, iar al cincilea ion de cupru şi ionul de fier sînt divalenţi. Aceste date ar corespunde formulei chimice $2Cu_2S.CuFeS_2$.

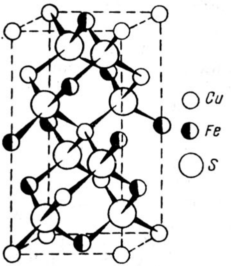


Fig. 8.1. Reţeaua calcopiritei.

Sulfuri complexe de cupru cu alte elemente mai menţionăm: *enargitul*, Cu_3AsS_4, care, după aspectul exterior, se aseamănă cu blenda; *tetraedritul*, $3Cu_2S.Sb_2S_3$, numit astfel după habitusul tetraedric al cristalelor; *tenantitul*, $3Cu_2S.As_2S_3$, care serveşte, similar cu enargi-

tul, la obținerea concomitentă a cuprului și a arsenicului (As_2O_3); *bournonitul* (sinonim cu bertonitul), $CuPbSbS_3$, care poate prezenta importanță industrială ca minereu de cupru sau de plumb.

Cele mai importante zăcăminte de minereuri de cupru se găsesc în Africa, în America de Nord (în S.U.A. și Canada), în America de Sud (în Chile) și în Europa (în U.R.S.S., Spania, Portugalia, Jugoslavia). În țara noastră se găsesc minereuri de cupru la Baia-Mare, Baia Sprie, Baia de Aramă, Baia Borșa, Băița, Sasca, Ocna de Fier, Bălan, în Dobrogea la centrul minier de la Altîntepe etc.

8.1.2. METODE DE OBȚINERE

Mineralele de cupru apar în natură alături de mineralele altor metale, alcătuind minereuri complexe, cu o cantitate mai mare sau mai mică de steril. Conținutul în cupru al acestor minereuri este relativ mic, 1–2%; rareori se găsesc minereuri cu 2–5% Cu. Din punct de vedere economic este total nerentabil de a supune direct prelucrării minereuri cu un conținut atît de mic în metal.

Îmbogățirea. Este prima operație în prelucrarea minereurilor de cupru avînd drept scop separarea mineralelor de cupru de steril și obținerea unor concentrate cu un conținut cît mai mare în cupru. În toate procesele de concentrare este necesar ca minereul să fie în prealabil sfărîmat în particule cît mai mici, pentru a elibera mineralul de ganga cu care este asociat. Operația de sfărîmare se efectuează întîi în mașini, numite concasoare, care produc o sfărîmare în particule mai mari. Concasoarele pot fi de diferite tipuri: concasoare cu fălci, concasoare conice sau concasoare cu cilindrii. Urmează apoi o sfărîmare fină și foarte fină, care se efectuează în mori speciale (mori cu ciocane, mori cu bile, mori cu pietre rostogolitoare, mori vibrante etc.).

Minereul fin sfărîmat este supus apoi îmbogățirii, operație care în trecut se realiza prin metoda gravitațională, iar în prezent prin metoda flotației. Metoda gravitațională se bazează pe diferența dintre greutatea specifică a mineralului de cupru și a sterilului de care este asociat.

Metoda flotației se bazează pe proprietatea pe care o au particulele anumitor minerale, cum sînt de exemplu sulfurile metalice, de a fi mai mult sau mai puțin hidrofobe, în timp ce particulele de steril (silicați, carbonați etc.) sînt hidrofile. Dacă într-o suspensie de minereu, fin divizat în apă, se introduc bule mici de aer, particulele care nu se udă, sau sînt greu udate de apă, aderă la bulele de aer și se ridică împreună cu acestea la suprafață, formînd o spumă care este colectată, în timp ce particule hidrofile de steril cad la fundul vasului. Unele minerale posedă așa numita *flotabilitate naturală*, adică capacitatea de a nu se uda. Însă, majoritatea mineralelor pentru a deveni flotabile trebuie să li se adauge anumiți agenți speciali, numiți *colectori*. Colectorii sînt compuși organici polari, care prin unul din polii moleculei se atașează de suprafața particulei de mineral, iar cu celălalt pol adera la o bulă de aer. Se creează în acest fel la suprafața particulei de mineral o peliculă hidrofobă. Cei mai

utilizați colectori sînt alchilxantogenații de potasiu, acidul oleic, acizii naftenici, alchilditiofosfații de sodiu etc. Cantitatea de colector necesară este foarte mică.

În afară de colectori, se întrebuințează și alți agenți de flotație. Un rol important îl au *spumanții*, substanțe organice slab polare, care favorizează formarea unei spume abundente, capabile să se mențină timp îndelungat la suprafață. Cei mai utilizați spumanți sînt uleiurile eterice, în deosebi uleiul de pin, precum și unele fracțiuni ale gudronului de lemn sau de huilă.

Inhibitorii sau *depresanții* sînt substanțe cu acțiune antipodă colectorilor, care împiedică emersiunea particulelor, mărind proprietatea hidrofilă a suprafeței lor. Ca inhibitori se folosesc: laptele de var, soda, cianurile alcaline, silicatul de sodiu, sulfiții și sulfații metalelor alcaline, etc.

Agenții de control sau *regulatorii* sînt substanțe care acționează asupra compoziției și asupra reacției mediului în care se produce flotația, precum și asupra dizolvării, precipitării, coagulării sau peptizării anumitor impurități, mărind astfel eficacitatea procesului de flotație. Exemple de astfel de agenți sînt varul, soda, acidul sulfuric, anumiți sulfați, etc.

Minereurile supuse concentrării pot conține substanțe, numite *otrăvuri de flotație*, care împiedică formarea unei pelicule hidrofobe pe suprafața particulelor de mineral. O astfel de acțiune o exercită compușii solubili din minereuri, în special sărurile metalelor grele, precum și substanțele humice, taninurile etc. În astfel de cazuri, minereul se spală înainte de flotație pentru a îndepărta sărurile solubile și nămolul. Astfel de otrăvuri pot fi conținute și în apa folosită în băile de flotație. Din acest motiv este necesar controlul analitic și al *p*H-ului apei. Contra otrăvurilor de flotație se întrebuințează *antidoți de flotație* (lapte de var, hidroxizi alcalini, carbonat de bariu, sulfat de fier, sulfat de zinc, etc,).

În *flotația simplă* sau *colectivă* toate mineralele din minereu, care au aceeași capacitate de a fi udate, se acumulează în concentrat, iar ca rezidiu rămîne întreaga cantitate de steril. Dacă în procesul de flotație se asigură anumite condiții fizico-chimice este posibil să treacă în concentrat numai mineralele de o anumită compoziție, realizîndu-se astfel o *flotație selectivă*. În acest scop se întrebuințează diferiții agenți de flotație, menționați mai sus, care intensifică sau reduc în mod selectiv flotabilitatea diverselor minerale din minereu, modifică tensiunea superficială a lichidului, influențează *p*H-ul, viscozitatea mediului etc. De exemplu, dacă în concentratul de flotație al minereurilor de sulfuri de cupru și de fier, urmărim să micșorăm conținutul în sulfură de fier, se adaugă în baia de flotație cianură de potasiu ca depresant care micșorează flotabilitatea acesteia din urmă. Prin adăugarea unei cantități controlate de cianură și la un *p*H bine stabilit se poate obține un concentrat în sulfură de cupru și sulfură de fier de proporție optimă pentru a putea fi supus prelucrării ulterioare.

Flotația se efectuează în aparate de diferite tipuri. În fig. 8.2 este reprezentată, schematic, o secțiune verticală a aparatului de flotație cu agitare mecanică a suspensiei. Instalația constă într-o serie de aparate similare, legate între ele prin conducte. Partea principală a aparatului este o cameră separată în două compartimente de către grătarul orizontal (1). În compartimentul de jos are loc o amestecare energică a suspensiei și a aerului cu ajutorul agita-

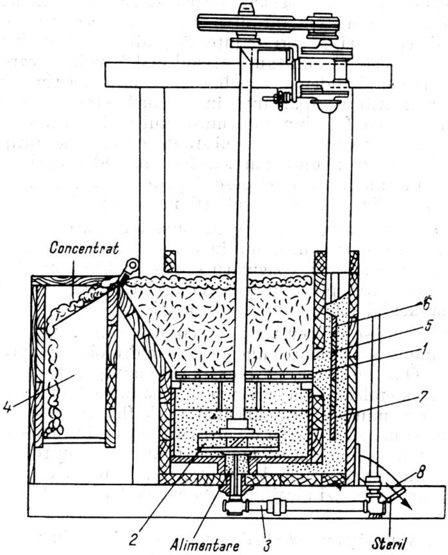


Fig. 8.2. Schema unei secțiuni verticale a aparatului de flotație cu agitare mecanică a suspensiei.

torului elicoidal (*2*) și a curentului de aer care se suflă sub presiune prin țeava (*3*). Se produce astfel o puternică spumare a lichidului. În compartimentul superior al camerei, unde suspensia este într-o stare mai liniștită, spuma, împreună cu concentratul, se adună la suprafață, de unde se scurge peste prag în camera (*4*). Sterilul se îndepărtează din camera inferioară prin țeava (*8*) și o nouă cantitate de suspensie intră în camera inferioară sub agitator. Fereastra (*5*) cu pragul (*6*), cu înălțime reglabilă, și camera intermediară (*7*), servesc la trecerea produsului intermediar, sub formă de suspensie, în camera următoare de flotație, unde suspensia este supusă din nou unei operații similare.

Flotația ocupă azi primul loc printre procesele fizico-chimice de prelucrare preliminară a minereurilor de metale neferoase. În urma flotației minereurilor sulfuroase de cupru, se obțin concentrate cu 15–20% Cu.

Metoda de prelucrare a minereurilor. În vederea extragerii cuprului se aplică, în funcție de natura chimică a minereului și de conținutul acestuia în cupru, una din următoarele metode: reducerea cu cărbune; prelucrarea pirometalurgică a sulfurilor; prelucrarea hidrometalurgică.

1. **Reducerea cu cărbune.** Se aplică la minereurile oxidice de cupru. Se poate aplica şi la minereurile de sulfuri după ce au fost supuse în prealabil unei prăjiri oxidante pentru a le transforma aproape complet în oxizi (CuO, Fe_2O_3). Este cel mai vechi procedeu de obţinere a cuprului, datînd din epoca bronzului. La acea epocă reducerea se efectua în gropi săpate în pămînt, care se umpleau cu minereul de cupru şi deasupra se făcea un foc cu lemne. Numai întîmplător se făcea reducerea cu ajutorul cărbunelui rămas la arderea incompletă a lemnului (mangal).

În epoca modernă minereurile oxidice sînt supuse unei topiri reducătoare într-un cuptor cu cuvă. Minereul de cupru, amestecat cu cocs, se introduce în cuptor. Se adaugă şi substanţe bazice, ca de exemplu CaO şi FeO, care, împreună cu silicea, prezentă întotdeauna în minereurile oxidice de cupru, să formeze zgura. Cantitatea de cocs care se adaugă trebuie să fie suficientă pentru a reduce minereul de cupru conţinut în şarjă şi a realiza prin ardere temperatura necesară procesului, dar nu trebuie să fie nici prea mare, pentru a micşora la minimum cantitatea de fier care rezultă prin reducerea oxidului de fier. Aerul insuflat în cuptor trebuie să asigure o combustie a cocsului, care să realizeze temperatura necesară topirii cuprului şi a zgurii. La această temperatură mineralele de carbonaţi de cupru, aflate în minereu, sînt descompuse în CuO şi CO_2. Silicatul de cupru conţinut în minereu reacţionează cu oxizii bazici, introduşi în cuptor, pentru a forma zgura de silicaţi:

$$(x + y)\,CuSiO_3 + xCaO + yFeO \longrightarrow (x + y)CuO + xCaSiO_3 + yFeSiO_3$$

Oxidul de cupru este redus de cărbune sau de monoxidul de carbon, rezultat prin arderea incompletă a cărbunelui:

$$CuO + C \longrightarrow Cu + CO$$

$$CuO + CO \longrightarrow Cu + CO_2$$

Cuprul topit, împreună cu zgura, sînt evacuate pe la partea inferioară a cuptorului şi zgura care se adună la suprafaţă este îndepărtată. Prin această metodă se obţine un cupru foarte impur, cu un conţinut de aproximativ 1% CuO (care-i dă o culoare neagră), 0,5 – 1% sulf şi 0,5 – 1% fier. În afară de aceasta, pierderile de cupru în zgură sînt mari.

2. **Prelucrarea pirometalurgică.** Se aplică de obicei la minereurile de sulfuri de cupru ce conţin şi fier. Peste 75% din producţia mondială de cupru se obţine prin prelucrarea pirometalurgică. În acest proces de prelucrare deosebim următoarele faze: prăjirea, topirea şi afinarea. În fig. 8.3 este prezentată schema circulaţiei materialelor în decursul prelucrării pirometalurgice a minereurilor.

Prăjirea minereului, concentrat prin flotaţie, se face într-o atmosferă oxidantă, la o temperatură ridicată, dar totuşi sub punctul de topire al oricăruia din componenţii şarjei. Scopul acestei operaţii este de a îndepărta o parte din sulf sub formă de SO_2 şi de a transforma o parte din sulfura de fier în FeO.

Prăjirea minereului se poate efectua în cuptoare mecanice cu mai multe etaje (fig. 8.4), similare celor întrebuinţate la calcinarea piritei în fabricile de acid sulfuric. În instalaţiile moderne se întrebuinţează cuptoare cu strat fluidizat (fig. 8.5), în care minereul de cupru, sub formă de granule, este men-

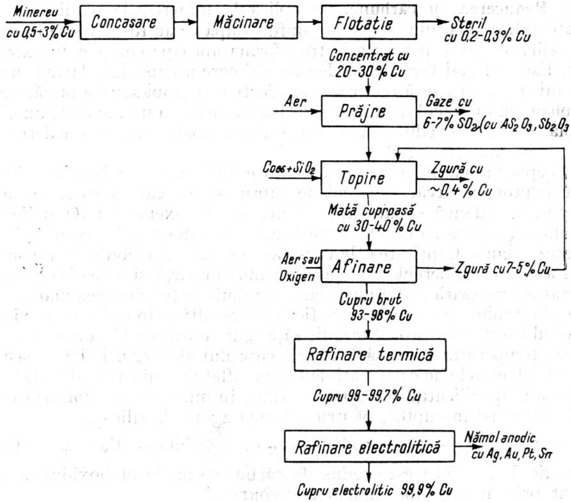


Fig. 8.3. Schema circulației materialelor în procesul de prelucrare pirometalurgică a minereurilor de cupru.

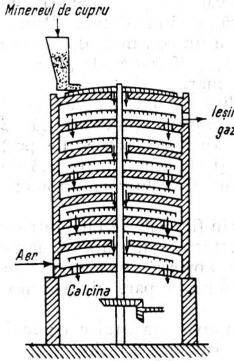


Fig. 8.4. Cuptor cu vetre supraetajate.

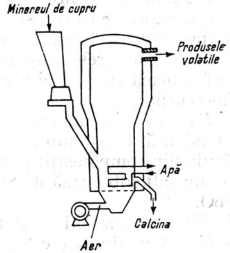


Fig. 8.5. Schema cuptorului cu strat fluidizat.

ținut în stare de suspensie de către un curent ascendent de aer, această suspensie dobîndind proprietatea de a curge, similar lichidelor. Cuptorul cu strat (sau pat) fluidizat este construit dintr-o manta cilindrică de oțel, căptușită cu cărămidă refractară și acoperit cu un capac. La baza cuptorului se află distribuitorul de aer, legat de sursa de alimentare cu aer. Produsele volatile de ardere se elimină continuu printr-o tubulară laterală, amplasată sub capacul cuptorului, iar produsele de reacție *(calcina)* se descarcă printr-o tubulură montată lateral, la partea inferioară a cuptorului.

Prăjirea concentratelor cu un conținut suficient de mare în sulf se realizează pe seama căldurii degajate în procesele exoterme de oxidare a sulfurilor; este ceea ce se numește o *prăjire autogenă*. Dacă conținutul în sulf al minereului nu este suficient de mare ca să permită prăjirea autogenă, trebuie introdusă în cuptor o anumită cantitate de combustibil pentru a menține temperatura necesară prăjirii. Și în acest caz, o mare parte din căldura necesară prăjirii este furnizată tot de arderea sulfului din concentrat.

Prăjirea nu este întotdeauna o operație necesară în prelucrarea concentratelor de cupru. Dacă concentratele conțin puțin arsen sau alte produse volatile și dacă proporția de sulfură de fier față de sulfura de cupru este corespunzătoare pentru a se forma așa numita *mată cuproasă*, în acest caz prăjirea nu mai este necesară.

În faza de prăjire a minereurilor de sulfuri au loc o serie de reacții de descompunere termică și de oxidare a minereurilor, precum și de oxidare a produselor de descompunere a acestora.

În partea superioară a cuptorului, unde temperatura este cuprinsă între 400 și 500°C, reacțiile care au loc sînt următoarele:

$$2CuFeS_2 \longrightarrow Cu_2S + 2FeS + S$$

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + S$$

$$2CuS \longrightarrow Cu_2S + S$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

În regiunea următoare a furnalului, unde temperatura atinge valoarea de circa 800°C, are loc oxidarea sulfurii de fier (II):

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

Sulfura de cupru nu se oxidează atît timp cît nu s-a oxidat sulfura de fier, iar prăjirea nu se continuă niciodată pînă la totala epuizare a sulfurii de fier (II). Cu toate acestea nu se poate evita oxidarea unor mici cantități de sulfuri de cupru, care se produce în acele regiuni ale concentratului unde condițiile oxidante sînt mai energice:

$$Cu_2S + 2O_2 \longrightarrow 2CuO + SO_2$$

$$CuS + 3/2O_2 \longrightarrow CuO + SO_2$$

În aceste regiuni are loc și o parțială oxidare a sulfurii de fier (II) la oxid de fier (III) , în urma reacției:

$$2FeS + 7/2O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2$$

Oxidul de fier (III) împreună cu oxidul de cupru (II) formează feritul de cupru, $CuFe_2O_4$.

Dacă în concentratele supuse prăjirii se găsesc minerale cu arsen (enargit) sau cu stibiu (tetraedrit), acestea suferă o descompunere oxidativă, conform următoarelor reacții:

$$4Cu_3AsS_4 + 13O_2 \longrightarrow 6Cu_2S + 2As_2O_3 + 10SO_2$$

$$4Cu_3SbS_3 + 9O_2 \longrightarrow 6Cu_2S + 2Sb_2O_3 + 6SO_2$$

Oxidul de arsen (III) este volatil și se elimină în mare parte odată cu gazele ce ies pe la partea superioară a furnalului. În regiunile puternic oxidante ale furnalului, As_2O_3 suferă o oxidare la As_2O_5, care, fiind mai puțin volatil, rămîne în șarja solidă a furnalului.

Produsul rămas după prăjirea minereului poartă numele de *calcină* și este compus, în primul rînd, din părți aproximativ egale în greutate de Cu_2S și FeS, apoi din FeO și din ganga prezentă în concentratul inițial. *Calcina* este descărcată pe la partea inferioară a furnalului și supusă fazei următoare a procesului pirometalurgic, topirea.

Topirea are drept scop obținerea *matei cuproase* și îndepărtarea oxizilor acizi și a oxizilor bazici sub formă de zgură.

Calcina, sau concentratul de flotație care nu a fost supus în prealabil prăjirii, se amestecă cu cocs și silice și se încarcă într-un cuptor cu cuvă sau cu reverberație. Cuptorul cu cuvă cu manta de răcire (fig. 8.6), numit și *cuptor water-jacket*, folosit frecvent în metalurgia neferoasă, are pereții cuvei construiți din cutii metalice plate, în interiorul cărora circulă un curent de apă rece. Pe pereții interiori ai cutiilor răcite se prinde zgura, formînd un strat izolator. Aerul, necesar arderii, se introduce prin gurile de vînt, amplasate la partea superioară a creuzetului.

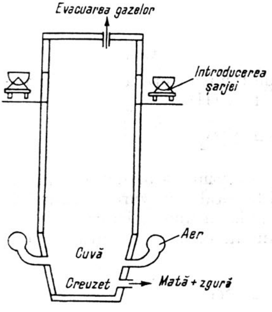


Fig. 8.6. Cuptor cu cuvă, cu manta de răcire.

Șarja se introduce pe la partea superioară a cuptorului și coboară treptat, întîlnind gazele calde care urcă în cuptor. Șarja trebuie încălzită pînă la aproximativ 1300°C pentru a topi amestecul de Cu_2S și FeS, precum și zgura care se formează. Căldura necesară topirii este asigurată prin arderea cocsului și oxidarea sulfurilor.

În această fază a prelucrării minereului, oxizii de cupru, formați în timpul

prăjirii concentratului, sau chiar în timpul topirii, reacţionează cu sulfurile de fier formînd sulfura de cupru (I):

$$2CuO + 2FeS_2 \longrightarrow Cu_2S + 2FeS + SO_2$$

$$Cu_2O + FeS \longrightarrow Cu_2S + FeO$$

Aceste reacţii au loc deoarece afinitatea cuprului pentru sulf este mai mare decît pentru oxigen. Sulfura de cupru (I) împreună cu o parte din sulfura de fier (II), conţinută în minereu, formează mata. Restul sulfurii de fier (II) se oxidează în timpul topirii la FeO, care, împreună cu SiO_2, formează silicatul de fier ce trece în zgură.

Mata cuproasă este, ca şi zgura, un produs de compoziţie nedefinită. Procentul de Cu_2S şi FeS este determinat în mare măsură de compoziţia şarjei introdusă în cuptorul de topire. Studiul roentgenografic pare să indice că matele, cel puţin în stare solidă (probabil şi în stare lichidă), sînt amestecuri eutectice de Cu_2S şi FeS.

Mata, împreună cu zgura, sînt îndepărtate din creuzetul cuptorului fie prin orificii separate, fie că sînt captate la un loc într-un creuzet exterior. Nefiind miscibile, se separă după un timp în două straturi, după greutatea lor specifică: zgura se ridică la suprafaţă, iar mata se depune la fundul creuzetului. Mata conţine în medie 30—45% cupru. Cele cu un procent mai mare de cupru nu se pretează bine la procesul următor, de afinare, întrucît prezenţa unui anumit procent de FeS este indispensabilă pentru a furniza o mare parte din energia necesară afinării.

Afinarea este operaţia la care este supusă mata pentru a îndepărta sulfura de fier (II) şi a reduce Cu_2S la cupru metalic. Operaţia se efectuează în convertizoare verticale sau orizontale (cele mai obişnuite) din care cauză se mai numeşte şi convertizare. Convertizorul orizontal (fig. 8.7) este un vas cilindric de oţel (1), căptuşit în interior cu cărămizi refractare de magnezită, care rezistă la acţiunea corozivă a zgurei de silicat de fier. Vasul cilindric, cu axa orizontală, este montat pe role de suţinere (2), încît se poate roti cu un unghi ceva mai mare de 90°. Pe o parte a cilindrului se află o deschidere dreptunghiulară (*3*), gura de încărcare şi de descărcare a convertizorului. Cînd convertizorul este astfel rotit încît deschiderea se află la partea superioară, aceasta ajunge sub un coş prin care gazele din convertizor se evacuează. Cînd conver-

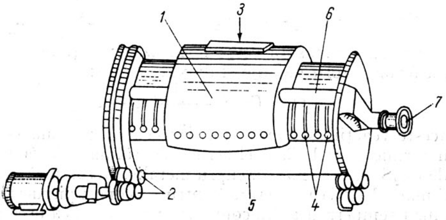


Fig. 8.7. Convertizor orizontal pentru afinarea cuprului.

tizorul este rotit încît deschiderea să ajungă de partea laterală, conținutul topit al convertizorului se alimină prin această deschidere. Un șir orizontal de guri de vînt (*4*), plasate pe o generatoare a cilindrului, nu departe de gura convertizorului, străbat mantaua convertizorului (*5*), trecînd prin căptușala refractară a acestuia.
Aerul este furnizat de la o conductă specială (*6*), alimentată cu aer prin unul din capetele convertizorului (*7*). Un astfel de convertizor se deosebește de convertizorul Bessemer prin amplasarea laterală a gurilor pentru suflarea aerului.

Mata topită, împreună cu cantitatea necesară de silice, este introdusă în convertizor, iar prin gurile laterale de vînt se suflă aer sau oxigen. În prima etapă sulfura de fier (II) este oxidată la FeO, care, împreună cu SiO_2, formează silicatul de fier ce trece în zgură.

Căldura degajată în reacția de oxidare a sulfurii de fier (II) este suficientă pentru a menține temperatura la aproximativ 1200—1300°C, temperatură la care este asigurat un mers autotermic al procesului din convertizor. Dacă, în condiții de oxidare energică, are loc în anumite puncte oxidarea sulfurii de cupru (I) la Cu_2O, acesta, în contact cu FeS, se retransformă imediat în sulfură.

Prima fază a procesului de convertizare se continuă pînă cînd toată sulfura de fier (II) a fost oxidată și transformată în zgură. Se poate recunoaște sfîrșitul acestei prime etape după culoarea flăcării care iese prin deschiderea convertizorului. În timpul oxidării monosulfurii de fier culoarea flacării este galbenă-verzuie, apoi devine albastră cînd începe oxidarea sulfurii de cupru (I). În acest moment se oprește insuflarea aerului, iar zgura topită care plutește la suprafața sulfurii de cupru (I) este evacuată prin deschiderea convertizorului, care este rotit în așa fel încît deschiderea să ajungă în poziție laterală. Se repetă de cîteva ori această primă fază a operației de convertizare, introducînd în convertizor noi șarje de mată amestecată cu silice și evacuînd de fiecare dată zgura, în scopul de a acumula o cît mai mare cantitate de Cu_2S. Zgura de convertizare conține un procent considerabil de cupru (2—5%) și este reintrodusă în cuptorul de topire.

După ce ultima zgură a fost evacuată și în convertizor a rămas numai sulfura de cupru (I) topită, lipsită, sau cel mult cu urme de fier, se trece la cea de a doua etapă a procesului de convertizare. Se suflă din nou aer prin gurile de vînt, pentru a oxida o parte din Cu_2S la oxid:

$$Cu_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow Cu_2O + SO_2 + 125{,}5\ \text{kcal}$$

Oxidul de cupru (I), pe măsură ce se formează, reacționează cu excesul de Cu_2S pentru a forma cupru metalic și dioxid de sulf:

$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$$

Prima din aceste reacții este exotermă iar cea de a doua este endotermă, însă bilanțul termic global dă o eliberare de căldură de 50,93 kcal pentru fiecare mol de Cu_2S transformat în cupru metalic. Această căldură este numai cu puțin mai mare decît cea necesară pentru a acoperi pierderile prin iradiere și convecție, încît temperatura din convertizor nu se ridică prea mult în cursul acestei operații.

În convertizor se continuă introducerea aerului pînă cînd tot cuprul a fost redus, ceea ce se poate recunoaște după dispariția culorii albastre a flăcării. În acest moment se rotește convertizorul și cuprul topit este descărcat prin gura convertizorului.

Gazele care ies din convertizor conțin 10—14% SO_2 și se întrebuințează, împreună cu gazele rezultate prin prăjirea minereurilor de cupru, la fabricarea acidului sulfuric. Este deosebit de rentabil ca uzinele metalurgice de cupru să fie combinate cu fabricile de acid sulfuric, precum și cu instalații de extragere a metalelor prețioase din nămolul anodic, rămas la rafinarea electrolitică a cuprului (v. mai departe). În acest fel se realizează o exploatare complexă a materiei prime.

Cuprul brut, obținut în urma convertizării matelor cuproase, poartă numele de *cupru negru*, sau *cupru de convertizor*, și conține 1—3% impurități metalice (Fe, Pb, Zn, Sb, Sn, Ni, Co, Bi, Ag, Au, eventual Pt) aflate în minereurile supuse prelucrării, mici cantități de sulf și arsen ce nu s-au volatilizat în convertizor, precum și oxigen, provenit din aerul suflat în convertizor. Pentru purificare, cuprul negru este supus unei rafinări termice, iar pentru anumite scopuri și unei rafinări electrolitice.

Rafinarea termică se bazează pe oxidarea impurităților conținute în cuprul brut și îndepărtarea acestora sub forma de compuși volatili (SO_2, As_2O_3) sau sub formă de zgură. Operația se efectuează într-un cuptor cu reverberație în care se trece un curent de aer peste cuprul topit. Deoarece componentul predominant este cuprul, în primul rînd o parte din acesta se oxidează la Cu_2O, care cedează apoi oxigenul impurităților metalice mai active

$$Cu_2O + M^{II} \longrightarrow 2Cu + M^{II}O$$

Împreună cu SiO_2 din căptușala acidă a cuptorului, oxizii $M^{II}O$ formează silicați ce trec în zgură. Zgura mai conține un procent ridicat de cupru, care se recuperează printr-o nouă prelucrare. Dioxidul de sulf se elimină total din cuptor, iar oxizii mai puțin volatili (As_2O_3, Sb_2O_3) se elimină numai parțial, în deosebi oxidul de stibiu.

După oxidarea impurităților, cuprul rămas mai conține Cu_2O și SO_2, care-l fac să nu fie maleabil. Din această cauză, se introduc în masa metalică topită bucăți de lemne verzi, prin a căror descompunere termică rezultă vapori de apă, CO, H_2, hidrocarburi și carbon, care antrenează și elimină SO_2, iar oxidul de cupru (I) îl reduc la cupru metalic.

Cuprul rafinat termic are o puritate de 99,2—99,8% și poate servi ca atare pentru obținerea diferitelor aliaje de cupru. El conține, în afară de metale prețioase și mici cantități de stibiu, bismut, arsen, seleniu, telur, oxigen etc, care înrăutățesc proprietățile tehnologice și-i micșorează mult conductibilitatea electrică. Din această cauză, cuprul este supus unei rafinări, pe cale electrolitică.

Rafinarea electrolitică are drept scop obținerea cuprului de mare puritate și recuperarea metalelor prețioase. Aproape întreaga cantitate de cupru folosită azi în tehnică este cupru rafinat electrolitic.

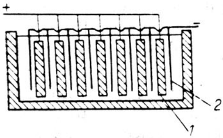


Fig. 8.8. Baie de electroliză pentru rafinarea cuprului.

Rafinarea electrolitică se efectuează într-o cuvă de lemn sau de beton, căptușită cu tablă de plumb (fig. 8.8). Plăci groase de cupru (1), rafinat termic, se leagă de anodul sursei de curent și se suspendă în baia de electroliză ce conține ca electrolit o soluție de $CuSO_4$, acidulată cu H_2SO_4. Între plăcile anodice se intercalează plăci subțiri de cupru pur (2), legate de polul negativ al sursei de curent.

La trecerea curentului electric, ionii proveniți prin disociația sulfatului de cupru se îndreaptă spre catod, unde se depun în urma neutralizării sarcinei:

$$CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$Cu^2 + 2e^- \longrightarrow Cu$$

În același timp, cuprul din plăcile anodice se dizolvă prin cedare de electroni:

$$Cu^{2+} \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Are deci loc o migrare a cuprului de la anod la catod.

Baia de electroliză este menținută la aproximativ 60°C, deoarece la această temperatură depozitul pe catod este mai dens și mai aderent decît dacă temperatura băii este mai scăzută. Electroliza se efectuează la o tensiune de curent joasă, care nu depășește 0,4 V, întrucît nu există supratensiune la suprafața electrozilor. În aceste condiții trec în soluție, din plăcile anodice, numai ionii de cupru și ionii impurităților metalice (Fe, Zn, Ni, Co), care se găsesc în seria tensiunilor electrochimice înaintea cuprului. La catod se descarcă însă numai ionii de cupru, potențialele de descărcare a celorlalți ioni fiind mai ridicate, aceștia rămîn în soluție. Celelalte impurități (Ag, Au, Pt, Se), aflate în plăcile anodice de cupru, se depun pe fundul băii de electroliză, formînd așa numitul nămol anodic, care constituie o sursă importantă pentru obținerea acestor elemente. Cuprul rafinat electrolitic conține peste 99,9% cupru.

3. **Prelucrarea hidrometalurgică.** Minereurile sărace în cupru (sub 0,5% Cu), care nu pot fi îmbogățite prin flotație, precum și diferite deșeuri de cupru, rămase la prelucrarea altor minereuri, ca de exemplu a piritei, sînt supuse unei prelucrări pe cale umedă.

Metoda hidrometalurgică se bazează pe îndepărtarea sterilului din minereu prin dizolvarea mineralului de cupru într-un solvent în care acesta se dizolvă fie ca atare, fie în urma reacției cu solventul. Din soluție cuprul se precipită sub formă de cupru metalic, prin deslocuire cu un metal mai activ, sau se precipită sub forma unei combinații insolubile sau se separă prin electroliză.

În funcție de componenta minereului, se întrebuințează unul din următorii solvenți: o soluție de acid sulfuric, o soluție de sulfat de fier (III), o soluție amoniacală, sau o soluție de cianură alcalină. În toate cazurile minereul supus extracției (leșierii) trebuie adus în prealabil în stare fin divizată.

Extracția cu acid sulfuric se aplică minereurilor oxidice de cupru. Calcantitul, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, este singurul mineral de cupru care se dizolvă în soluție diluată de H_2SO_4, fără să aibă loc nici o reacție. Alte minerale oxidice, cum sînt tenoritul, cupritul, malachitul, azuritul, brochantitul etc., se dizolvă sub formă de $CuSO_4$ în urma reacției cu acidul sulfuric.

La dizolvarea cupritului, Cu_2O, numai jumătate trece în sulfat, cealaltă jumătate se separă sub formă de cupru metalic:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

În prezența oxigenului, sau a ionilor Fe^{3+}, întreaga cantitate de cuprit trece în soluție:

$$Cu_2O + 2H_2SO_4 + 1/2O_2 \longrightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

$$Cu_2O + H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O$$

Chrisocolul, $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$, se dizolvă de asemenea ușor în H_2SO_4 diluat, lăsînd un reziduu de dioxid de siliciu.

Extracția cu soluție de sulfat de fier (III) se bazează pe faptul că sulfatul feric oxidează cele mai importante minerale de sulfuri de cupru, transformîndu-le în sulfat de cupru (II) solubil.

Covelina se dizolvă încet, dar complet, conform următoarei reacții:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$$

Dizolvarea calcozinei, Cu_2S, decurge în două etape. În prima etapă are loc oxidarea cuprului monovalent la cupru divalent:

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuS + CuSO_4 + 2FeSO_4$$

În cea de a doua etapă are loc dizolvarea sulfurii de cupru (II), care decurge cu o viteză mai mare decît în cazul covelinei.

Calcopirita, $CuFeS_2$, unul din cele mai răspîndite minerale de cupru, se dizolvă mult mai ușor în soluție de sulfat de fier (III) la rece decît la cald:

$$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S$$

O parte din sulful elementar rezultat în această reacție este oxidat de către oxigenul dizolvat în soluția de sulfat de fier (III) pînă la acid sulfuric:

$$2S + 2H_2O + 3O_2 \longrightarrow 2H_2SO_4$$

Această oxidare este catalizată, probabil, de către calcopirită.

Dacă minereul supus extracției conține atît minerale oxidice de cupru cît și sulfuri, leșierea se face cu o soluție apoasă ce conține ambii reactivi: H_2SO_4 și $Fe_2(SO_4)_3$.

Minereurile sulfuroase sărace în cupru pot fi supuse inițial unei prăjiri sulfatizante sau clorurante și pe urmă se tratează cu o soluție diluată de H_2SO_4, la care s-a adăugat și o mică cantitate de sulfat de fier (III). Prăjirea sulfatizantă constă în calcinarea minereului la 450—500°C într-un curent de aer, cînd se obține $CuSO_4$ și CuO. Prăjirea clorurantă se realizează prin calcinare la

roşu a unui amestec de minereu şi de clorură alcalină într-un exces de aer. Prin prăjire clorurantă, cuprul, argintul, plumbul, şi o serie de alte metale conţinute în minereu, trec sub formă de cloruri, iar fierul sub formă de oxid.

Extracţia cu soluţii amoniacale se aplică pentru extragerea cuprului din minereurile sau deşeurile în care se găseşte în stare nativă, sau sub formă de carbonaţi. Se întrebuinţează uneori (mai rar) o soluţie apoasă de hidroxid de amoniu şi carbonat de amoniu. Cuprul trece în soluţie sub formă de ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Azuritul şi malachitul reacţionează cu o soluţie amoniacală de carbonat de amoniu în felul următor:

$$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 + 10NH_3 \longrightarrow 3[Cu(NH_3)_4]CO_3 + 2H_2O$$

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 + 6NH_3 \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]CO_3 + 2H_2O$$

Prin fierberea soluţiei, complexul se descompune:

$$[Cu(NH_3)_4]CO_3 \longrightarrow CuO + CO_2 + 4NH_3$$

Oxidul de cupru este prelucrat pentru obţinerea metalului, iar CO_2 şi NH_3 se dizolvă în apă şi servesc pentru leşierea unei noi cantităţi de minereu.

Extracţia cu cianuri alcaline se aplică, în deosebi, la minereurile care conţin cupru nativ. O soluţie de cianură de sodiu dizolvă cuprul în prezenţa oxigenului din aer cu formare de cianură complexă, conform următoarei reacţii:

$$4Cu + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[Cu(CN)_2] + 4NaOH.$$

Din soluţiile de sulfat de cupru (II), rezultate la leşiere cu o soluţie de H_2SO_4 sau $Fe_2(SO_4)_3$, cuprul este precipitat prin reducere cu strujitură de fier (cementare) sau prin reducere catodică. Dacă minereul iniţial a conţinut o cantitate mai mare de atacamit, $CuCl \cdot 3Cu(OH)_2$, în acest caz soluţia conţine ioni Cl^-, care au o acţiune corozivă asupra electrozilor, ducînd la formarea de clor elementar. Este necesară o declorizare a soluţiei, prin agitare cu cupru fin divizat, ceea ce duce la precipitarea ionilor Cl^- sub formă de clorură de cupru (I):

$$Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow 2CuCl$$

Pe această cale are loc şi reducerea ionilor Fe^{3+}:

$$Cu + 2Fe^{3+} \longrightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

a căror prezenţă în procesul electrolizei trebuie evitată, deoarece determină redizolvarea cuprului depus la catod, producînd pagube în eficienţa curentului electric.

8.1.3. PROPRIETĂŢI

1. **Proprietăţi fizice.** Cuprul este un metal de culoare roşie-gălbuie, caracteristică, avînd o puternică strălucire în stare polizată. Topeşte la 1083°C şi fierbe la 2310°C. Densitatea cuprului la 20°C este 8,98 g/cm³.

Este un metal moale, cu duritatea 2,5—3 în scara Mohs. Este maleabil și ductil. S-au putut obține foi laminate de cupru cu grosimea de numai 0,0026 mm. Foițele foarte subțiri de cupru prezintă prin transparență o culoare albastră-verzuie.

Cuprul în stare topită are proprietatea de a dizolva gaze, în deosebi oxigen, pe care nu-l cedează la răcire. Prezența oxigenului îl face poros și nu se mai pretează la turnare. Pentru anumite scopuri, care reclamă un cupru lipsit de oxigen, este necesară o dezoxidare. Cel mai întrebuințat agent de dezoxidare este fosforul solid, care se adaugă înainte ca să fie turnat cuprul.

Cuprul, atît în stare solidă cît și în stare topită, poate dizolva cantități apreciabile de hidrogen, fără să se modifice caracterul metalic, ceea ce înseamnă că nu este vorba de o combinație chimică. Solubilitatea hidrogenului în cupru solid crește proporțional cu temperatura, deci este un proces endoterm. Cantitatea de hidrogen care se dizolvă în cupru topit este proporțională cu rădăcina pătrată a presiunii hidrogenului H_2, de unde este de presupus că hidrogenul se dizolvă în stare atomică. Pe de altă parte, creșterea cantității de hidrogen dizolvat cu creșterea temperaturii, ar pleda pentru o legătură mai strînsă între hidrogen și cupru. În tratamentul termic al cuprului și al aliajelor de cupru trebuie să se evite prezența hidrogenului, care provoacă fisurarea pieselor la încălzire (boala de hidrogen).

Cuprul se caracterizează printr-o excepțională conductibilitate termică și electrică, ocupînd al doilea loc după argint, față de care prezintă avantajul că este mult mai ieftin. Prezența impurităților (Fe, S, As, Sb, Bi, O, P etc.) au o acțiune extrem de dăunătoare asupra acestor proprietăți ale cuprului, precum și asupra celor mecanice.

2. **Proprietăți chimice.** Cuprul este un metal cu reactivitate chimică relativ redusă, este însă cel mai reactiv dintre elementele grupei I B.

În stare compactă, la temperatura camerei, nu se oxidează în aer uscat, dar cuprul fin divizat se acoperă în aceste condiții cu o peliculă de oxid de culoare violetă. Prin încălzire în aer la 200°C, se oxidează la suprafață și metalul compact, iar culoarea trece prin diferite nuanțe de roz, purpuriu pînă la negru. La început se formează o peliculă de Cu_2O și apoi CuO.

În aer umed și la temperatura camerei, cuprul se oxidează extrem de încet, deoarece se acoperă la suprafață cu un strat aderent de Cu_2O care împiedecă oxidarea. Dacă aerul umed conține și CO_2, suprafața cuprului capătă o patină verde, datorită formării carbonatului bazic de cupru, insolubil:

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$$

Dacă aerul conține SO_2, ceea ce poate surveni în unele regiuni industriale, se formează o patină de sulfat bazic de cupru:

$$4Cu + 5/2O_2 + SO_2 + 3H_2O \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$$

O deosebită afinitate prezintă cuprul pentru sulf și selen; chiar la temperatura camerei urmele de H_2S din aer atacă cuprul, care se înegrește la suprafață din cauza formării unei pelicule de Cu_2S și CuS. Cuprul reacționează

şi cu sulful elementar dacă este lăsat să stea în contact timp mai îndelungat. O tablă de cupru, introdusă într-o soluţie de sulf în sulfură de carbon, se înegreşte instantaneu.

Cuprul se combină cu toţi halogenii, încet la rece şi repede la cald, pentru a forma halogenurile corespunzătoare.

Cuprul nu se combină direct nici cu azotul, nici cu hidrogenul molecular. Cu hidrogenul atomic formează hidrura CuH.

Fiind aşezat în seria tensiunilor electrochimice imediat după hidrogen, cuprul nu înlocuieşte hidrogenul din acizi, dar este atacat de acizii oxidanţi, cum este acidul azotic sau acidul sulfuric. Cel mai bun dizolvant al cuprului este acidul azotic diluat, în care se dizolvă cu degajare de oxid de azot (II) şi formare de azotat de cupru (II):

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Dizolvarea în HNO_3 diluat este o reacţie autocatalitică: la început decurge încet şi apoi devine energică, în urma apariţiei urmelor de ioni NO_2^-:

$$Cu + 3HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2^- + H^+ + H_2O$$

Dacă se introduce iniţial puţin nitrit în acidul azotic, reacţia se desfăşoară energic de la început. Faţă de acidul azotic mai concentrat decît 4*n* cuprul prezintă pasivitate.

Acidul sulfuric concentrat atacă încet cuprul la temperatura camerei, însă la 60°C reacţia decurge repede, cu degajare de dioxid de sulf:

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$$

La 100°C se produce şi o reacţie secundară, din care rezultă sulfura de cupru (I), alături de sulfatul de cupru (II):

$$5Cu + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$$

Acidul sulfuros reacţionează cu cuprul, cu formare de sulfat şi de sulfură de cupru (II):

$$2Cu + 2H_2SO_3 \longrightarrow CuSO_4 + CuS + 2H_2O$$

În prezenţa oxigenului, cuprul se dizolvă şi în acizii care nu au acţiune oxidantă, cum sînt de exemplu acizii halogenaţi, şi chiar şi în acizii slabi organici:

$$2Cu + 4HCl + O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$$

$$2Cu + 2CH_3COOH + O_2 \longrightarrow Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2$$

Cuprul se dizolvă încet, în prezenţa oxigenului, în soluţii de amoniac, formînd ionul tetramminocuprat:

$$2Cu + 8NH_3 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

În soluţii de cianuri alcaline se dizolvă atît în prezenţa oxigenului cît şi în absenţa oxigenului. În cazul din urmă reacţia are loc cu degajare de hidrogen:

$$Cu + 2KCN + H_2O \longrightarrow K[Cu(CN)_2] + KOH + 1/2H_2$$

3. **Proprietăţi fiziologice.** Cuprul se întîlneşte aproape în toate organele animale, precum şi în plante. S-au izolat un mare număr de *proteinate* de cupru, inclusiv enzime. *Ascorbin-oxidaza* este mult răspîndită în plante şi microorganisme, catalizînd oxidarea acidului ascorbic la acid dehidroascorbic, în prezenţa O_2 ca acceptor de electroni. *Tirozinaza* a fost prima enzimă, în activitatea căreia cuprul s-a dovedit a avea rolul esenţial. Proteinatele de cupru sînt predominant oxidaze sau transportori reversibili de oxigen, dar există puţine date, pînă în prezent, privitoare la chimia şi structura lor. În hemolimfa unor crustacee şi a unor moluşte se află o substanţă proteică, de culoare albastră, numită *hemocianina*, care conţine cupru. Analog fierului conţinut în hemoglobină, cuprul din hemocianină funcţionează drept catalizator în procesele redox ale celulelor.

Cuprul se găseşte în alimente, fiind introdus odată cu acestea în organismul animal. Cea mai mare parte din cupru se elimină prin bilă şi mai puţin prin urină (0,03 mg pe zi). În calculele biliare s-au găsit pînă la 300 mg Cu la 100 g calcule. Mici cantităţi de săruri de cupru, spre deosebire de sărurile altor metale grele (Pb), nu sînt dăunătoare pentru om. Compuşii insolubili de cupru nu sînt toxici, cei solubili devin însă toxici cînd doza lor creşte: 10 g $CuSO_4$ este o doză mortală pentru om, iar o doză la 1—2 g $CuSO_4$ poate provoca accidente toxice.

Sărurile de cupru au o acţiune foarte toxică, chiar în cantităţi mici, asupra organismelor inferioare (alge şi ciuperci). Viţa de vie se stropeşte cu o soluţie de $CuSO_4$ şi lapte de var (*zeamă bordeleză)* pentru a o apăra de *Peronospora viticolă* şi cu aceeaşi soluţie se stropesc frunzele de cartofi pentru a le feri de *Phytosphora infestans*. Lemnul se impregnează cu o soluţie de sulfat de cupru (II) pentru a-l proteja de ciuperci.

8.1.4. ÎNTREBUINŢĂRI

După fier şi aluminiu, cuprul este metalul cel mai întrebuinţat în practică, cu toate că, în ultima vreme, se caută să fie înlocuit, pentru anumite scopuri, cu alte metale, mai ieftine. Nu există nici o ramură a industriei moderne, care să se poată dispensa de cupru şi aliajele acestuia. Larga sa utilizare este justificată de proprietăţile deosebite pe care le are: mare conductibilitate termică şi electrică, maleabilitate şi ductilitate, rezistenţă la rupere şi la coroziune.

Aproape jumătate din producţia mondială de cupru se întrebuinţează în electrotehnică şi în termotehnică. Din cupru se confecţionează conducte şi cabluri electrice. Din tablă de cupru se confecţionează diferite aparate şi instalaţii industriale, cazane pentru încălzire, cazane pentru distilare, cuve

pentru evaporare, radiatoare, conducte pentru locomotive, instrumente de precizie, utilaje de laborator etc. Fiind rezistent la coroziune, cuprul servește și ca metal protector, la placare.

În chimia preparativă, anorganică și organică, cuprul și anumite combinații ale cuprului se întrebuințează drept catalizatori, în deosebi în procesele de oxidare, dar și în unele reacții de reducere. Anumiți compuși ai cuprului, cum sînt malachitul, azuritul, sulfatul de cupru, verdele lui Schweinfurt, servesc în industria vopselelor minerale. Verdele lui Schweinfurt are însă inconvenientul că este toxic, din cauza conținutului în arsen. Oxizii Cu_2O și CuO servesc pentru colorarea sticlei și a emailurilor. Săruri de cupru se întrebuințează în focurile de artificii pentru a le colora în verde-albastru. Unele combinații ale cuprului, ca de exemplu verdele de Paris, sulfatul de cupru servesc ca insecticide și fungicide la combaterea dăunătorilor agricoli.

Aliaje. După industria electrotehnică și termotehnică, cea mai mare cantitate de cupru se consumă în industria metalurgică, la fabricarea diferitelor aliaje. Cele mai importante aliaje de cupru sînt: alamele, bronzurile și aliajele de cupru cu nichel.

Alamele sînt aliaje de cupru și zinc. Se caracterizează prin rezistență la coroziune și prin ușurința cu care pot fi prelucrate. Compoziția alamelor variază între 5% și 45% Zn. Alamele care conțin pînă la 35% Zn reprezintă o soluție solidă de zinc în cupru și au structura cristalină caracteristică cuprului (cub cu fețe centrate). Este *faza* α din diagrama de fază a sistemului Cu—Zn (v. fig. 4.8). Alamele ce conțin între 45—50% Zn, alcătuiesc *faza* β, conțin proporții egale de atomi de cupru și zinc, corespunzînd formulei CuZn și au o structură cubică centrată intern. Între 35% și 45% Zn, aliajul este alcătuit din *faza* $\alpha + \beta$.

Cu creșterea conținutului în zinc a fazei α, culoarea trece treptat de la roșu (caracteristic cuprului) la galben pal. Alama ce conține sub 18% Zn poartă numele de *tombac* și este de culoare roșie. Alama obișnuită, alama galbenă, conține aproximativ 35% Zn.

Alama β, spre deosebire de alma α, care poate fi prelucrată prin turnare, laminare, trefilare, presare sau forjare, este casantă la temperatura camerei și nu poate fi prelucrată prin laminare sau trefilare (tragere), deși la peste 600°C se prelucrează mai bine decît alama α. Din această cauză, este puțin utilizată.

Alamele se întrebuințează la fabricarea pieselor de mașini, a autoclavelor, la confecționarea robinetelor de apă, a mînerelor de uși, a balamalelor și a multor alte obiecte de uz industrial sau casnic.

Alamele speciale sînt aliaje de Cu-Zn, la care se adaugă o mică cantitate (circa 1%) dintr-un alt element (Pb, Al, Mn, Ni, Fe, Sn, P, As, Si etc) cu scopul de a mări rezistența la acțiunea agenților corozivi și de a obține calități mecanice superioare alamelor obișnuite. Aliajul de cupru cu 15—30% Zn și 10—20% Ni (argintul nou sau argentanul) este de culoare albă și se întrebuințează la confecționarea obiectelor de uz casnic (tacîmuri de masă, tăvi etc) și a bijuteriilor.

Bronzurile, aliaje de cupru și staniu, sînt după alame cele mai importante aliaje de cupru. Denumirea de bronz este atribuită astăzi și altor aliaje pe bază de cupru, care nu conțin staniu, cum sînt aliajele de Cu—Al (bronzuri

de aluminiu), aliajele de Cu—Be (bronzurile de beriliu) ,bronzurile de mangan etc. Bronzul obişnuit nu conţine mai mult de 10% Sn. Este de culoare brună şi are o rezistenţă la coroziune şi o rezistenţă mecanică superioară alamei obişnuite. Se întrebuinţează în arta sculpturală, la confecţionarea de arcuri, şuruburi, medalii, clopote, diferite obiecte ornamentale etc.

Cele mai importante pentru scopuri industriale sînt bronzurile de fosfor, ce conţin, în general sub 0,25% fosfor, aflat în cea mai mare parte sub formă de fosfură, Cu_3P. Adausul de fosfor măreşte considerabil duritatea aliajului. Bronzurile de fosfor se întrebuinţează îndeosebi pentru confecţionarea acelor, piese care sînt supuse la mari solicitări şi care trebuie să fie lipsite de proprietăţi magnetice şi rezistente la coroziune.

Aliajele de cupru cu nichel prezintă o rezistenţă mult mai mare la coroziune decît alamele. Nichelul, sub formă de soluţie solidă, se poate alia cu cuprul în orice proporţie. Un adaus relativ mic de nichel (sub 15% Ni) schimbă culoarea roşie a cuprului în alb. Nichelul este feromagnetic, dar aliajele de Cu—Ni, folosite în tehnică nu sînt feromagnetice. *Nichelina* (cu 20% Ni) şi *constantanul* (cu 40% Ni) se remarcă printr-o mare rezistenţă electrică: variaţia rezistivităţii constantanului cu temperatura este practic zero, iar coeficientul de dilatare termică, este foarte mic. Din această cauză constantanul se întrebuinţează la fabricarea rezistoarelor electrice, a termocuplelor etc. Aşa numitul *metal monel* este un aliaj ce conţine aproximativ două treimi nichel şi o treime cupru, alături de mici cantităţi de fier şi mangan. Are o deosebită rezistenţă faţă de acţiunea corozivă a agenţilor chimici, din care cauză se întrebuinţează la confecţionarea unor aparate chimice.

Mai există cîteva aliaje de cupru care se înmoaie sau se întăresc prin tratament termic. În aceste aliaje există o fază sau un compus intermetalic care este mai solubil în componentul principal al aliajului la temperatură mai ridicată decît la o temperatură ceva mai joasă. Înmuierea se produce la o temperatură suficient de ridicată pentru ca întreaga fază sau tot compusul intermetalic să treacă în soluţie solidă şi este menţinută această stare prin răcire bruscă cu apă rece. Prin încălzire la o temperatură ceva mai joasă, faza sau compusul intermetalic precipită din soluţia solidă şi are loc o creştere a durităţii aliajului. Astfel, de aliaje pot fi prelucrate în stare finisată în momentul cînd sînt înmuiate şi apoi întărite prin tratament termic. Dintre aliajele, pe bază de cupru, care se comportă în acest mod, cele mai cunoscute sînt aliajele de Cu—Be, care se caracterizează printr-o mare elasticitate şi rezistenţă la uzură (oboseală). Se întrebuinţează pe scară largă pentru confecţionarea diferitelor piese care necesită o mare rezistenţă.

8.1.5. COMBINAŢIILE CUPRULUI

Cuprul formează două serii importante de combinaţii: combinaţii în care funcţionează în treaptă de valenţă I (combinaţii cuproase) şi combinaţii în care funcţionează în treaptă de valenţă II (combinaţii cuprice). Se cunosc un număr redus şi de combinaţii ale cuprului trivalent, care sînt mai puţin stabile şi care vor fi tratate la urmă (v. 8.1.5.9).

Ionul Cu^+ are structura electronică $3d^{10}$; compușii pe care îi formează sînt diamagnetici și incolori, afară de cazul cînd anionul este colorat sau cînd prezintă benzi cu transfer de sarcină. În multe combinații ale cuprului (I) legătura are un predominant caracter covalent.

Ionul Cu^{2+}, cu configurație d^9, determină condiții optime pentru manifestarea *efectului Jahn-Teller*, în cazurile în care ionul de cupru (II) se află într-o înconjurare octaedrică sau tetraedrică. Aceasta influențează puternic întreaga stereochimie a compușilor de cupru (II). Există un singur compus al cuprului (II) cu structura octaedrică nedistorsionată, $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Ionul Cu^{2+} este paramagnetic. Culoarea albastră sau verde, pe care o au majoritatea combinațiilor, simple sau complexe ale cuprului (II), se datorește benzii de absorbție situate în regiunea spectrului cuprinsă între 600—900 mμ. Compușii cuprului (II), colorați în roșu sau brun, prezintă benzi intense, cu transfer de sarcină, situate în ultraviolet, imediat după regiunea albastră a spectrului vizibil.

În soluție apoasă ionul Cu^+ nu poate exista decît în concentrații extrem de mici. Singurii compuși stabili față de apă sînt cei insolubili (CuCl, CuI, CuCN etc) sau combinațiile complexe ale cuprului (I). Sărurile de cupru (I) ale oxoacizilor nu pot fi obținute în mediu neapos, deoarece în prezența apei se descompun în sare de cupru (II) și cupru elementar, energia de hidratare a ionului Cu^{2+} fiind mult mai mare decît a ionului Cu^+. Echilibrul reacției:

$$2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$$

poate fi deplasat într-un sens sau altul în funcție de condiții. De exemplu, o sare de cupru (II) sub acțiunea ionilor I^-, CN^- etc. trece în sare de cupru (I) insolubilă:

$$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$$

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow 2CuCN + (CN)_2 + 2K_2SO_4$$

O sare solubilă de cupru (I) trece sub acțiunea apei în sare de cupru (II):

$$Cu_2SO_4 \xrightarrow[(H_2O)]{} Cu^{2+}aq + SO_4^{2-} + Cu$$

Anionii care nu pot forma legături covalente (ClO_4^-, SO_4^{2-}) sau agenții complexanți care au mai mare afinitate pentru Cu^{II}, cum este de exemplu etilendiamina, transformă compușii de cupru (I) în compuși de cupru (II):

$$2CuCl + 2en \longrightarrow [Cu(en)_2]Cl_2 + Cu.$$

8.1.5.1. **COMPUȘI CU HIDROGENUL**

Pînă în prezent nu s-a obținut o hidrură de cupru (II), se cunoaște numai hidrura CuH. Aceasta se poate obține în stare pură prin reducerea sulfatului de cupru (II) cu un hipofosfit alcalin, în prezența acidului sulfuric, în atmosferă de H_2 curat, lipsit de oxigen și păstrînd riguros anumite condiții de lucru:

$$2Cu^{2+} + 3H_2PO_2^- + 3H_2O \longrightarrow 2CuH + 3H_2PO_3^- + 4H^+$$

Dacă se amestecă, la temperatura camerei, o soluție de CuI în piridină cu o soluție de $LiAlH_4$ într-un amestec de eter și piridină, are loc următoarea reacție:

$$4CuI + LiAlH_4 \longrightarrow 4CuH + LiI + AlI_3$$

Pentru ca să reacționeze complet, se lasă amestecul să stea timp de 4—6 ore, după care AlI_3, puțin solubilă în piridină, se separă prin centrifugare, iar din soluția roșie ca sîngele se separă CuH, prin adăugarea unui exces de eter, sub forma unui precipitat roșu-brun.

O hidrură de cupru, foarte instabilă, de culoare neagră, se formează prin combinarea directă a cuprului metalic cu hidrogenul atomic. La reducerea oxidului de cupru (II) se formează, de asemenea, urme de CuH, care se descompune cu formarea unei oglinzi de cupru.

Hidrura de cupru (I) se prezintă sub forma unei substanțe solide, de culoare brună-închisă sau roșie, în funcție de modul de preparare și de timpul de păstrare. Este nevolatilă, cu densitatea 6,38. Determinările roentgenografice plasează CuH în clasa hidrurilor interstitiale. Unii autori îi atribuie o structură hexagonal-compactă, alții, o structură cubică cu fețe centrate.

În stare uscată se descompune încet deja la 55°C; în stare umedă este ceva mai stabilă. Încălzită repede la temperatură mai ridicată (110°C) se descompune cu explozie în H_2 și cupru metalic roșu. Spre deosebire de celelalte hidruri metalice, CuH se descompune spontan și în atmosferă de H_2 și nu se mai reface prin combinare cu hidrogenul. În aer se oxidează încet la CuO; în stare perfect uscată reacția poate deveni explozivă.

O soluție eterică de $LiBH_4$ reacționează cu o suspensie de CuCl în tetrahidrofuran, la —20°C, formînd cantitativ $CuBH_4$. Compusul se descompune la 0°C în CuH, B_2H_6, B și H_2.

8.1.5.2. **COMPUȘI CU OXIGENUL**

Se cunosc trei compuși ai cuprului cu oxigenul: Cu_2O, CuO și Cu_2O_3. Ultimul este descris la combinațiile cuprului trivalent.

Oxidul de cupru (I), Cu_2O, apare în natură sub formă mineralului cuprit. Prin încălzirea cuprului într-o atmosferă oxidantă, la contactul dintre cupru și oxigen se formează Cu_2O. Se formează, de asemenea, la reducerea oxidului de cupru (II) cu cupru metalic:

$$CuO + Cu \longrightarrow Cu_2O$$

sau prin descompunerea termică a oxidului de cupru (II).

În laborator se poate obține adăugînd la soluția unei săruri de cupru (II) o soluție de hidroxid alcalin și un agent reducător (hidrazină, hidroxilamină, glucoză etc). La reducerea cu glucoză reacția decurge în modul următor:

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$2Cu(OH)_2 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow Cu_2O + C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$$

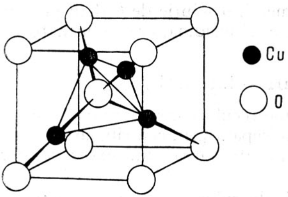


Fig. 8.9. Rețeaua cristalină a oxidului de cupru (I), Cu_2O.

La început apare, prin ușoară încălzire, un precipitat galben, identificat prin roentgenograma caracteristică, iar prin încălzire mai puternică precipitatul devine roșu. Diferența dintre Cu_2O galben și Cu_2O roșu este datorită gradului de dispersie. S-a obținut și o modificație brună închisă și una portocalie, care diferă tot numai prin gradul de dispersie. Oxidul de cupru (I) se formează foarte ușor prin acțiunea agenților reducători asupra soluției Fehling, care se prepară amestecînd o soluție de $CuSO_4$ cu sare Seignette și cu NaOH în exces.

În tehnică, oxidul de cupru (I) se obține prin electroliza unei soluții de clorură alcalină cu un anod de cupru; are loc trecerea cuprului în soluție sub formă de ion complex $[CuCl_2]^-$, care, ajungînd la catod, reacționează cu ionii de hidroxil, formînd oxid de cupru (I):

$$2[CuCl_2]^- + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O + 4Cl^-$$

Cu toate că formula oxidului de cupru (I) este de tipul M_2O, la fel cu a monoxizilor metalelor alcaline, Cu_2O are o structură complet diferită, care nu se mai întîlnește decît la Ag_2O. Atomii de oxigen formează o rețea cubică centrată intern, fiecare atom de oxigen fiind înconjurat tetraedric de patru atomi de cupru și fiecare atom de cupru se leagă de doi atomi de oxigen, dispuși diametral (fig. 8.9). Coordinarea joasă, 4:2, este un indiciu pentru caracterul covalent al legăturii.

Dintre toți compușii cuprului, Cu_2O prezintă cea mai mare stabilitate termică. În vid topește la 1230°C. Este practic insolubil în apă, dar se dizolvă în soluții amoniacale cu formarea combinației complexe $[Cu(NH_3)_2]OH$ și în soluții concentrate de acizi halogenați, cu formarea anionului $[CuX_2]^-$. În acizi oxigenați se dizolvă cu formarea sărurilor corespunzătoare de cupru (II) și separare de cupru metalic:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

Cu acizii reducători (H_2SO_3, HI etc.) reacționează formînd sarea corespunzătoare de cupru (I):

$$Cu_2O + H_2SO_3 \longrightarrow Cu_2SO_3 + H_2O$$

Încălzit în prezență de agenți reducători (H, C, CO, Mg, Al etc) este redus la cupru metalic. Agenții oxidanți îl transformă în CuO.

Oxidul de cupru (II), CuO, se formează ușor și cantitativ prin acțiunea oxigenului asupra cuprului fin divizat. Se mai poate obține prin fierberea

unei suspensii de $Cu(OH)_2$ în apă, prin descompunerea termică a azotatului sau a altor oxosăruri de cupru (II)

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

$$Cu(NO_3)_2 \longrightarrow CuO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \longrightarrow 2CuO + CO_2 + H_2O.$$

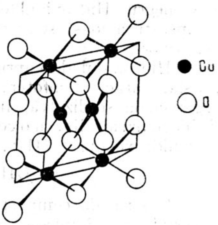


Fig. 8.10. Structura cristalină a tenoritului, CuO.

Oxidul de cupru, obținut prin aceste metode, este o pulbere amorfă, de culoare neagră, cu o mare putere de sorbție a gazelor. Oxidul de cupru cristalizat (tenoritul) prezintă o structură similară oxidului de paladiu (II) și oxidului de platină (II). Fiecare atom de cupru formează patru legături coplanare cu patru atomi de oxigen și fiecare atom de oxigen este înconjurat tetraedric de patru atomi de cupru (fig. 8.10). Distanța Cu $\longleftrightarrow$ O = 1,95 Å indică un mare grad de covalență.

Entalpia de formare a oxidului de cupru (II) este 34,89 kcal/mol. Are densitatea 6,3–6,4 g/cm³. Temperatura de topire nu s-a putut determina, deoarece începe să se descompună sub 1000°C:

$$2CuO \longrightarrow Cu_2O + 1/2O_2$$

Oxidul CuO este practic insolubil în apă, se dizolvă ușor în acizi minerali și în mulți acizi organici. În soluție apoasă de amoniac se dizolvă mai greu, dar dacă soluția conține și săruri de amoniu se dizolvă complet.

Prin încălzire cu diferite substanțe, capabile să accepte oxigenul, CuO este redus la cupru metalic. Pe această acțiune oxidantă se bazează întrebuințarea oxidului de cupru (II) în analiza elementară cantitativă a substanțelor organice pentru dozarea carbonului și hidrogenului sub formă de CO_2, respectiv H_2O.

La temperatură ridicată (300–400°C), CuO este atacat de halogeni și de multe halogenuri, cu formare de oxohalogenuri sau de halogenuri de cupru (II).

Hidroxidul de cupru (II), $Cu(OH)_2$, este singurul hidroxid, bine definit, al cuprului. Precipitatul galben, care se formează adăugînd un hidroxid alcalin la soluția unei sări de cupru (I), considerat de unii cercetători ca fiind CuOH, este în realitate Cu_2O, după cum s-a dovedit prin cercetări cu raze X. Apa conținută în acest precipitat galben nu este legată chimic, este probabil apă înglobată în Cu_2O coloidal. Prin uscare compusul își schimbă culoarea în roșu (Cu_2O).

Hidroxidul de cupru (II) se obține, sub forma unui precipitat gelatinos de culoare albastră, prin adăugarea de hidroxid alcalin la soluția unei sări de cupru (II):

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Prin uscare, se transformă într-o pulbere, cu un conținut variabil de apă. La încălzire, chiar și în mediu apos, se transformă întîi în $CuO.H_2O$ și apoi în

CuO negru. Hidroxidul de cupru (II) cristalizat se poate obține numai la temperatura joasă și în condiții speciale. Acesta este mult mai stabil decît cel amorf.

Hidroxidul de cupru este practic insolubil în apă ($P_s = 5.10^{-19}$). Are un slab caracter amfoter: se dizolvă ușor în acizi minerali și în mulți acizi organici, dar se dizolvă, cînd este proaspăt preparat, și în soluții concentrate de hidroxizi alcalini cu o colorație albastră, datorită formării anionului complex tetrahidroxocuprat (II):,

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$$

O serie de compuși organici, cum sînt acidul tartric, acidul salicilic, glicerina etc., împiedică precipitarea ionilor Cu^{2+} din soluție cu ioni OH^- sau cu alți reactivi, din cauză că se formează chelați, intens colorați în albastru.

Hidroxidul de cupru(II) se dizolvă în soluții amoniacale, cu o colorație albastră închisă, în urma formării complexului $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. În soluție slab amoniacală se formează și $[Cu(NH_3)_2](OH)_2$. Hidroxidul de tetrammino-cupru (II) poartă numele de reactivul lui Schweizer, și are proprietatea de a dizolva celuloza. Prin diluare cu apă celuloza reprecipită. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea reactivului lui Schweizer la obținerea mătăsii vegetale.

Peroxidul de cupru(II), lipsit de apă, corespunzînd compoziției CuO_2, nu pare să existe; se cunoaște numai într-o formă hidratată. Se formează prin acțiunea apei oxigenate asupra soluțiilor alcaline de săruri de cupru (II). De obicei se formează un amestec de peroxid și oxid de cupru (II). După unii cercetători peroxidul ar exista numai în prezență de H_2O_2. Pe baza determinărilor gazometrice, *Glasner* (1951) consideră că peroxidul de cupru (II) se formează prin simplă adiție a radicalului HO_2 la $Cu(OH)_2$ și, deci, ar trebui formulat $CuO.HO_2aq$.

8.1.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Cuprul se combină direct cu sulful formînd diferiți compuși, în funcție de cantitățile de elemente puse în prezență, de temperatură și de presiune.

Sulfura de cupru (I), Cu_2S, se formează la presiune ridicată dintr-un amestec de 9 părți cupru și 5 părți sulf, ambele în stare fin divizată. Cu_2S se formează, cu randament aproape cantitativ, prin prăjirea sulfurei de cupru (II) în curent de hidrogen, în prezenta unei mici cantități de sulf. În laborator se poate prepara din acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții clorhidrice de CuCl.

La temperatură joasă, Cu_2S este rombică, la fel cu calcozina. Prin încălzire la 105°C trece într-o modificație hexagonală. Înainte se credea că sulfura de cupru (I) rombică trece într-o modificație cubică. Cercetări mai recente ale sistemului Cu_2S-CuS au arătat că forma cubică nu este o modificație a sulfurii Cu_2S ci o altă sulfură, Cu_9S_5, ce corespunde mineralului numit *digenit*.

Sulfura de cupru (I) este un bun conducător de electricitate, dar nu se cunoaște exact, pînă în prezent, dacă conducția este realizată prin electroni

sau ioni, sau prin ambele particule. Este practic insolubilă în apă ($P_s = 3 \cdot 10^{-50}$) și în sulfură de amoniu, dar se dizolvă în acizi minerali în prezența agenților oxidanți, cum este oxigenul sau ionii Fe^{3+}. Se dizolvă într-o mică proporție în soluții amoniacale, în prezența aerului, spre deosebire de CuS care nu se dizolvă. Mai ușor se dizolvă în cianuri alcaline, cu formare de cianocupriți (I):

$$Cu_2S + 4KCN \longrightarrow 2K[Cu(CN)_2] + K_2S$$

Cu acidul sulfuric concentrat reacționează sub 100°C conform schemei:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Acidul azotic diluat dizolvă la cald Cu_2S cu formare de azotat de cupru (II) și separare de sulf.

Prin încălzire în curent de hidrogen, Cu_2S se reduce la cupru metalic. Reducerea nu are loc cu CO. La roșu, reacționează cu vaporii de apă cu formare de cupru metalic:

$$Cu_2S + 2H_2O \longrightarrow 2Cu + SO_2 + 2H_2$$

Suflura de cupru (I) formează cu sulfurile altor elemente sulfuri duble; multe din acestea apar în natură, alcătuind minerale de cupru. Cu polisulfura de amoniu sau cu sulfurile metalelor alcaline formează tiosăruri, cum sînt de exemplu: $NH_4[CuS_4]$, Na[CuS], K[CuS].

Sulfura de cupru (II) CuS, se separă, sub formă de precipitat negru, la barbotarea unui curent de H_2S printr-o soluție acidă de sare de cupru (II). Dacă mediul este amoniacal sau neutru, se formează o soluție coloidală neagră-brună, din care precipită CuS la adăugarea unui electrolit. Sulfura de cupru (II) proaspăt preparată se oxidează ușor sub acțiunea oxigenului din aer, trecînd în $CuSO_4$. În stare pură se poate obține CuS dacă se încălzește timp de 4—5 ore, la 100°C, o suspensie de cupru fin divizat într-o soluție de sulf în sulfură de carbon.

Sulfura de cupru (II) cristalizată corespunde covelinei naturale. Este hexagonală și prezintă o rețea stratificată deosebit de complicată și unică; jumătate din atomii de cupru sînt coordinați triunghiular de cîte 3 atomi de sulf, aflați la o distanță de 2,20 Å iar cealaltă jumătate de atomii de cupru sînt coordinați aproape tetraedric de 4 atomi de sulf, cu distanța Cu $\longleftrightarrow$ S = = 2,32 Å. Jumătate din atomii de sulf apar în rețea sub formă de atomi simpli, înconjurați fiecare de cîte 5 atomi de cupru, situați în vîrfurile unei bipiramide trigonale, iar cealaltă jumătate apar sub formă de grupe S_2. ca în pirită, cu distanța S $\longleftrightarrow$ S = 2,05 Å. Sulfura de cupru (II) este un bun conducător de electricitate.

Sulfura de cupru este insolubilă în apă ($P_s = 4 \cdot 10^{-38}$), în acid clorhidric, și practic insolubilă în sulfuri alcaline. Se dizolvă ușor în HNO_3 2*n* la cald și în H_2SO_3 concentrat fierbinte:

$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

$$CuS + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + S + 2H_2O$$

În polisulfuri alcaline este relativ solubilă, iar în cianuri alcaline se dizolvă ușor, cu formare de cianocuprați (II).

Se cunosc mai de mult polisulfurile de cupru, de formulă: Cu_4S_5(?), Cu_2S_3, Cu_2S_5, Cu_2S_7 sau Cu_2S_6(?), CuS_4. Cercetări mai recente ale sistemului Cu—S, intreprinse de *Roseboom*, a permis identificarea și a altor polisulfuri, stabile în anumite condiții. La presiune ridicată a fost identificată o disulfură, CuS_2, avînd structura de tipul marcasitei, iar la o presiune și mai ridicată, CuS_2 cu o structură de tipul piritei. Ambele conțin ioni S_2^{2-} și ioni Cu^{2+} într-o coordinare octaedrică. CuS_2 este un conductor de tip metalic, dovadă că electronul neîmperechiat al ionului Cu^{2+} a trecut în banda de conducție. Se menționează că la presiune ridicată este stabil și compusul Cu_3S_4. Un alt compus stoechiometric, stabil sub 70°C, este Cu_7S_4, care prezintă două modificații (ortorombică și hexagonală).

Seleniura de cupru (I), Cu_2Se, se poate obține prin combinarea directă a elementelor în stare solidă, sau din acțiunea vaporilor de seleniu asupra cuprului. Se poate obține și din acțiunea hidrogenului seleniat asupra unei soluții clorhidrice de CuCl, sau prin reducerea, în mediu neutru, a selenitului bazic de cupru, $CuSeO_3.CuO$ cu un amestec de Na_2SO_3 și $NaHSO_3$.

Seleniura de cupru (I) are o culoare albastră închisă, verde, sau neagră, în funcție de modul de preparare. Modificația stabilă peste 110°C ($\alpha-Cu_2Se$) formează o rețea cubică cu fețe centrate și prezintă defecte de rețea ca și Cu_2S. Sub această temperatură, Cu_2Se este ortorombică.

Seleniura de cupru (I) este insolubilă în apă, solubilă în HNO_3 și H_2SO_4 cu degajare de SeO_2. Încălzită la roșu se transformă în CuO și SeO_2. Seleniura de cupru (I) dizolvă cantități apreciabile de seleniu elementar, formînd compuși de compoziție nestoechiometrică, $Cu_{2-n}S$.

Seleniura de cupru (II), CuSe, se întîlnește în natură sub forma mineralului *clocmanit*. În laborator se poate obține prin acțiunea hidrogenului seleniat asupra soluțiilor sărurilor de cupru (II), precum și prin sinteză directă din elemente. Monoseleniura, CuSe, este izostructurală cu CuS. Prin încălzire, în absența oxigenului, se descompune în Cu_2Se și seleniu elementar. În prezența aerului se oxidează ușor.

Studiul sistemului Cu—Se a pus în evidență și existența altor seleniuri *Diseleniura*, $CuSe_2$, analog cu celalate dicalcogenuri (CuS_2 și $CuTe_2$), are o structură de tipul marcasitei, iar la presiune ridicată se poate obține o modificație de tipul piritei. Ambele forme prezintă la temperatură joasă fenomenul de supraconductibilitate. S-a identificat compusul Cu_3Se_2, care apare și în natură. Se poate obține prin topirea unui amestec stoechiometric de Cu și Se. Toate seleniurile de curpu sînt diamagnetice sau slab paramagnetice.

Telurura de cupru (I), Cu_2Te, se poate obține direct din elemente prin încălzire în absența oxigenului, sau din acțiunea iodurii de telur, TeI_4, asupra oxidului de cupru (I) înroșit. Este de culoare neagră, neagră albăstruie, albastră-pal, sau albastră ca oțelul, în funcție de modul de preparare. Prezintă mai multe modificații. Se cunosc o serie de faze $Cu_{2-n}Te$, cu $0 \leqslant n \leqslant 0,3$, care nu au fost încă complet elucidate.

Telurura de cupru (II), CuTe, se poate obține prin topirea componenților, prin fierberea unei soluții de $CuSO_4$ cu telur, în prezență de SO_2, sau prin tratarea soluției de $CuSO_4$ cu telurură de sodiu.

Monotelurura de Cu (II) este compusă din catene liniare —Te—Te— între care se intercalează cuprul cu o coordinare tetraedrică distorsionată. La presiune ridicată s-a obținut și ditelurura de cupru, $CuTe_2$, cu o structură de tipul piritei. Telurura Cu_4Te_3 apare în natură sub forma mineralului *ricardit*. Compoziția este mai exact redată de formula $Cu_{4-n}Te_2$, deoarece prezintă mari defecte de rețea. Se cunosc apoi cîteva faze corespunzînd formulei $Cu_{3-n}Te_2(0 \leqslant n \leqslant 0,25)$. Atît CuTe, cît și $Cu_{3-n}Te_2$ sînt conductori de tip *n*.

8.1.5.4. COMPUȘI CU ELEMENTE DIN GRUPA Va

Cuprul nu se combină direct cu azotul molecular. *Azotura de cupru* (I), Cu_3N, se formează prin acțiunea unui curent de amoniac asupra fluorurii de cupru (II) anhidre, încălzită la 280°C:

$$3CuF_2 + 8NH_3 \longrightarrow Cu_3N + 6NH_4F + 1/2N_2$$

Este un compus covalent, de culoare verde închisă sau neagră.

Azotura de cupru (I) este stabilă, în prezența aerului, la temperatura camerei și la presiunea normală. Încălzită la 300°C, în prezența aerului, se decompune, cu lumină, în Cu și N_2. În prezența altor gaze (CO_2, NH_3) descompunerea are loc la temperatură mai ridicată. Apa o descompune cu mare degajare de căldură. Cu acizii minerali reacția decurge diferit, în funcție de natura și de concentrația acidului.

Cuprul se combină cu fosforul la cald, în absența aerului, pentru a forma fosfuri. Următoarele fosfuri de cupru sînt menționate în literatură: Cu_3P, Cu_5P_2(?), Cu_2P(?), Cu_3P_2(?), CuP(?) și CuP_2. Stabilitatea acestor fosfuri scade cu creșterea conținutului în fosfor. Prin studii roentgenografice și microscopice, compușii trecuți cu semnul întrebării nu au putu fi identificați și nici nu rezultă din diagrama de stare a sistemului Cu—P. Pe cale chimică s-au preparat însă compuși, corespunzînd la toate formulele de mai sus.

Monofosfura de cupru, Cu_3P, se formează la încălzirea unui amestec de cupru fin divizat (preparat proaspăt) și fosfor roșu. Se poate obține și prin descompunerea produsului de adiție $CuCl.PH_3$, rezultat la trecerea fosfinei printr-o soluție de clorură de cupru (I):

$$3(CuCl.PH_3) \longrightarrow Cu_3P + 2PH_3 + 3HCl$$

Fosfura Cu_3P topește la 1030°C și are densitatea 6,59—6,75 g/cm_3. Formează cristale hexagonale, izomorfe cu arseniura corespunzătoare, Cu_3As. Studiul rețelei cristaline a arătat că fiecare atom de fosfor este înconjurat de 12 atomi de cupru, aflați la distanță de 3,5 Å.

Compusul CuP_2 se poate obține prin acțiunea vaporilor unei halogenuri de fosfor (PCl_3, PBr_3 sau P_2I_4), asupra cuprului încălzit într-o atmosferă de gaz inert, sau din CuCl și vapori de fosfor.

Fosfurile de cupru sînt mai stabile la aer decît multe alte fosfuri metalice. Peste 1100°C se descompun toate. Sînt practic insolubile în acid clorhidric,

dar sînt descompuse de agenții oxidanți energici, cum este acidul azotic, apa regală, acidul sulfuric concentrat, fierbinte, cu formare de acid fosforic.

În minereurile de cupru apar compuși ai cuprului cu arsenul, avînd formule ce variază de la Cu_3As la Cu_9As. Din diagrama de stare a sistemului Cu—As rezultă că în cazul compușilor cu un conținut mare în cupru este vorba de soluții solide de arsen în cupru și că singurul compus unitar este Cu_3As și eventual Cu_5As_2(?). Arseniura de cupru, Cu_3As, cea mai bine caracterizată, se poate obține din acținea vaporilor de arsen asupra cuprului încălzit.

8.1.5.5. **COMPUȘI CU CARBONUL**

Cuprul nu se combină direct cu carbonul, dar se cunoaște compusul Cu_2C_2, care provine prin înlocuirea atomilor de hidrogen din acetilenă cu cupru monovalent. Existența unei acetiluri de cupru (II), CuC_2, este îndoielnică și nu este confirmată de cercetările roentgenografice.

Acetilura de cupru (I), Cu_2C_2, se separă, sub formă de monohidrat, la trecerea acetilenei printr-o soluție amoniacală de sare de cupru (I). Uscată pe clorură de calciu, la 80—120°C, în atmosferă de CO_2, pierde apa și formează o substanță de culoare roșie-cafenie, extrem de explozivă. Temperatura de descompunere în vid este aproximativ 265°C, iar în aer explodează în jur de 170°C (prin lovire explodează și la temperatura camerei). Se descompune cu explozie în contact cu agenții oxidanți, cum sînt clorul, bromul, acidul azotic concentrat și acidul sulfuric concentrat. Acidul clorhidric o descompune cu formare de CuCl și C_2H_2. Alți compuși ce conțin legătura Cu—C sînt trecuți la combinațiile complexe ale cuprului (v. 8.1.5.8.)

8.1.5.6. **HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI**

Dintre compușii binari ai cuprului cu halogenii, corespunzînd formulelor generale CuX și CuX_2 (X = F, Cl, Br, I), singurul care nu se cunoaște este CuI_2. Fluorura de cupru (I), CuF, pare să nu existe în stare solidă, fiind un produs la limita stabilității. În stare gazoasă CuF a fost caracterizată în mod neîndoielnic, prin spectrul de benzi. Prin condensarea vaporilor se obține însă exclusiv CuF_2. Poate, de asemenea, să existe, sub formă dizolvată, în anumite topituri. În fluorura de cupru (II) topită se stabilește între 900 și 1200°C un echilibru între Cu, CuF și CuF_2, cu un procent de 70% CuF. Prin solidificarea topiturii se separă însă numai Cu și CuF_2. Dacă se încălzește CuCl la 550—700°C, în curent de HF, se formează fluorură de cupru (I), prin reacție de dublu schimb ($CuCl + HF \longrightarrow CuF + HCl$), dar se menține numai atît timp cît se află în clorura de cupru (I) topită. Fluorura de cupru (I) pare să fie de culoare roșie-închisă.

Halogenurile de cupru (I), CuCl, CuBr, CuI, sînt substanțe de culoare albă insolubile în solvenți polari; cea mai insolubilă în apă este CuI, avînd produsul de solubilitate $1 \cdot 10^{-12}$. Toate se dizolvă, în măsură mai mare sau mai mică, în agenți complexanți, cum sînt CN^-, NH_3, $S_2O_3^{2-}$, precum și în

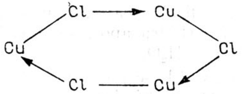
exces de ioni de halogenură, X^-, formînd în ultimul caz, în funcție de condiții, diferite specii de anioni complecși $[CuX_2]^-$, $[CuX_3]^{2-}$, $[Cu_2X_3]^-$ și $[CuX_4]^{3-}$. Halogenurile de cupru (I) cristalizează în rețea de tipul blendei, în care fiecare atom de cupru este înconjurat tetraedric de patru atomi de halogen, distanțele Cu $\longleftrightarrow$ X fiind cele trecute în tabelul 8.2. Distanțele sînt mai mici decît suma razelor ionice, dovedind un caracter predominant covalent, în concordanță și cu enegriile de rețea determinate experimental.

Tabelul 8.2

Distanțele interatomice și energiile de rețea în halogenurile de cupru (I)

Compusul Cu — X	Cu $\longleftrightarrow$ X exp. (Å)	Cu $\longleftrightarrow$ X calc. (Å)	$U_{exp.}$ (kcal/mol)	$U_{calc.}$ (kcal/mol)	Diferența $U_{exp.} - U_{calc.}$
CuCl	2,341	2,334	221,9	216,0	+ 5,9
CuBr	2,460	2,525	216,0	208,0	+ 8,0
CuI	2,618	2,649	213,4	199,0	+ 14,4

În stare de vapori CuCl și CuBr sînt asociate; măsurătorile de densități de vapori, făcute în jur de 850°C, pledează, în cazul clorurii de cupru (I), pentru un trimer ciclic, în care atomii de Cu alternează cu atomii de Cl, distanța Cu $\longleftrightarrow$ Cl fiind 2,16Å:



Măsurătorile de densități de vapori, făcute la temperaturi mai ridicate corespund formulei monomere CuCl. Din greutatea moleculară, determinată în anumiți solvenți (piridină, chinolină etc), rezultă, de asemenea, prezența speciei monomere în aceste soluții.

În stare de valență II, cuprul formează următoarele halogenuri: CuF_2, $CuCl_2$, și $CuBr_2$. Cu excepția fluorurii, care este albă, toate celelalte sînt colorate, solubile în apă, precum și în solvenți organici donori (acetonă, alcool, piridină etc.).

În toate halogenurile, cuprul (II) are o înconjurare octaedrică distorsionată, cu patru vecini coplanari mai apropiați (tabelul 8.3) și alți doi vecini în trans, aflați la o distanță mai mare. Fluorura de cupru (II) anhidră prezintă o rețea tip rutil, distorsionată. Clorura și bromura, în stare anhidră, formează rețele stratificate, în care există lanțuri infinite cu punți de halogen, atomii de cupru avînd o tetracoordinare plană (fig. 8.11). Lanțurile sînt astfel aranjate, încît doi atomi de halogen dintr-un

Tabelul 8.3

Distanțele interatomice în halogenurile CuX_2

Compusul	Distanțele Cu $\longleftrightarrow$ X (Å)
CuF_2	4F la 1,93; 2F la 2,27
$CuCl_2$	4Cl la 2,30; 2Cl la 2,95
$CuBr_2$	4Br la 2,40; 2Br la 3,18

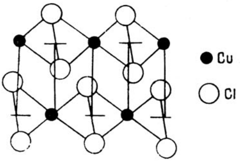


Fig. 8.11. Aranjarea atomilor în rețeaua $CuCl_2$.

lanț ocupă pozițiile octaedrice lungi față de atomii de cupru din alte lanțuri.

Fluorura de cupru (II), CuF_2, se prepară prin acțiunea vaporilor de acid fluorhidric asupra oxidului de cupru (II) la 400°C. Se poate obține și din acțiunea trifluorurii de clor, ClF_3, asupra cuprului metalic, la temperatură ridicată.

Fluorura de cupru (II) formează microcristale incolore, aparținînd probabil sistemului triclinic. În stare de pulbere este albă. Nu are un punct de topire net, deoarece la 950°C, cînd începe să topească, are loc și o parțială descompunere în CuF și F_2. Solubilitatea în apă nu s-a putut determina cu exactitate din cauza hidrolizei. Prin dizolvare în apă caldă se separă fluorura bazică de cupru. Cu(OH)F. Se dizolvă în soluții diluate de HCl, HF, HNO_3 și H_2SO_4.

Prin încălzire în prezența aerului se transformă complet în CuO. Hidrogenul reduce ușor CuF_2 direct la cupru metalic. Cu fluorurile alcaline și cu fluorura de amoniu formează fluorosăruri. Cu amoniacul lichid formează o pentammină, $CuF_2 \cdot 5NH_3$.

Dihidratul fluorurii de cupru, $CuF_2 \cdot 2H_2O$, se poate obține sub formă de microcristale albastre-deschise, prin concentrarea unei soluții de $Cu(OH)_2$ sau de carbonat bazic de cupru în acid fluorhidric. La evaporarea în vid a unei soluții, preparate prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului de cupru (II) într-un exces de acid fluorhidric apos, se separă cristale mari, monocline, ale compusului $CuF_2 \cdot 5HF \cdot 5H_2O$.

Clorura de cupru (I), CuCl, se poate prepara ușor în laborator prin reducerea clorurii de cupru (II) cu diferiți agenți reducători, cum sînt de exemplu: cuprul fin divizat, clorura de staniu (II), acidul sulfuros, hiposulfitul de sodiu, hidroxilamina, zincul, aluminiul etc. Reducerea clorurii de cupru (II) cu cupru metalic servește ca metodă industrială pentru obținerea clorurii de cupru (I).

Poate servi ca metodă de preparare și reducerea cu SO_2 a unui amestec stoechiometric de $CuSO_4$ și NaCl, dizolvat în cantitatea minimă de apă:

$$2CuSO_4 + 2NaCl + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CuCl + 2H_2SO_4 + Na_2SO_4$$

O metodă ieftină și ușoară de preparare constă în încălzirea cuprului cu acid clorhidric concentrat, în prezența unui agent oxidant, cum este oxigenul din aer, HNO_3 sau $KClO_3$:

$$2Cu + 2HCl + 1/2O_2 \longrightarrow 2CuCl + H_2O$$

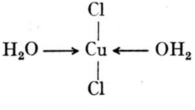
Din mediu apos clorura de cupru (I) se separă sub formă de pulbere albă sau sub formă de microcristale tetraedrice, de culoare albă. Din topitură se solidifică CuCl sub formă de agregate cristaline incolore și transparente. Spre deosebire de CuBr și Cu I, clorura de cupru (I) nu prezintă modificații polimorfe. Clorura de cupru (I) topește la 430°C și fierbe la 1367°C. Este un bun conducător de electricitate; în stare perfect pură conducția avînd loc, probabil, prin ioni. Clorura de cupru (I) este insolubilă în apă.

Clorura CuCl se dizolvă ușor în acid clorhidric concentrat fierbinte, precum și în soluții concentrate de cloruri alcaline sau clorură de amoniu, cu formare de cloro complecși; solubilitatea descrește în ordinea $KCl > HN_4Cl > NaCl > HCl$. oluție CuCl în HCl concentrat absoarbe monoxidul de carbon dînd o soluție incoloră, din care se pot separa cristalele compusului neelectrolit $[CuCO(H_2O)_2Cl]$. Dacă soluția conține un exces de CuCl, absorbția este cantitativă și poate servi la dozarea monoxidului de carbon în analiza de gaze. Prin încălzire, la presiune coborîtă sau sub acțiunea apei, produsul de absorbție se descompune cedînd monoxidul de carbon. Din acțiunea monoxidului de carbon asupra CuCl anhidre, la presiunea de 100 atmosfere, se formează CuCl.CO. Clorura de cupru (I) în soluție puternic clorhidrică, ce conține și alcool, fixează la temperatură joasă PH_3, formînd un precipitat de compoziție $CuCl.\ PH_3$. La fel se comportă și celelalte halogenuri de cupru (I), care formează compușii de adiție $CuBr.PH_3$, respectiv $CuI.2PH_3$. Toți se descompun ușor, cu formare de fosfură de cupru, Cu_3P.

Clorura de cupru (I) se dizolvă în amoniac lichid și formează următorii produși de adiție: $CuCl.3NH_3$, $2CuCl.3NH_3$ și $2CuCl.NH_3$. În soluție apoasă de amoniac, CuCl se dizolvă și se formează, în funcție de concentrația în CuCl, doi compuși diferiți: $CuCl.NH_3.H_2O$ și $CuCl.2NH_3.2H_2O$, ultimul fiind cel mai solubil. Se mai formează complexul solubil $[Cu(NH_3)_2]Cl$, care, în contact cu aerul, devine albastru, în urma oxidării cuprului (I) la cupru (II). Soluțiile amoniacale de CuCl, ca și cele clorhidrice, fixează cu ușurință monoxidul de carbon, acetilena și derivații monosubstituiți ai acetilenei, pe care îi cedează prin acidulare.

Clorura de cupru (II), $CuCl_2$, anhidră, se obține mai ușor prin deshidratarea compusului $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Deshidratarea se poate face în vid peste P_2O_5, sau prin încălzire la 100°C pînă la greutate constantă, sau prin încălzire într-un curent de Cl_2 uscat. Este higroscopică, absoarbe apa și se retransformă în dihidrat.

Dihidratul $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ se prepară prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului bazic de cupru în acid clorhidric, fie din acțiunea apei regale asupra cuprului metalic. În ambele cazuri, prin evaporarea soluției se separă dihidratul sub formă de ace ortorombice de culoare albastră. Rețeaua este tipic moleculară, alcătuită din grupe plane $CuCl_2(H_2O)_2$, în care atomul de cupru este înconjurat de doi atomi de clor și două molecule de apă situate, aproximativ, în vîrfurile unui pătrat. Distanța $Cu \longleftrightarrow Cl = 2{,}31$ Å, iar distanța $Cu - O = 2{,}01$ Å.



Grupele plane $CuCl_2(H_2O)_2$ sînt astfel împachetate încît fiecare atom de cupru mai are doi atomi de clor vecini, aflați la o distanță de 2,99 Å, care completează vîrfurile unui octaedru distorsionat.

Clorura de cupru (II) anhidră, se prezintă sub formă de pulbere galbenbrună sau sub formă de microcristale monocline, de culoare galbenă. În apă

foarte puțină se dizolvă cu o colorație brună-închisă; prin diluare soluția devine verde, iar la o diluație și mai mare devine albastră. Prin adăugare de acid clorhidric soluția devine iar verde și mărind concentrația în HCl culoarea se schimbă în galben, iar la încălzire devine din nou brună. Schimbarea de culoare, care se produce în soluție apoasă, în funcție de concentrație și de temperatură, se explică prin formarea a diferite specii de ioni complecși. Soluțiile foarte diluate au culoarea albastră caracteristică ionului $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, iar soluțiile foarte concentrate prezintă culoarea autocomplecșilor care se formează conform următoarei scheme:

$$CuCl_2 \rightleftharpoons [CuCl]^+ + Cl^- \ ; \ CuCl_2 + Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_3]^-$$

$$CuCl_3^- + Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}$$

Din soluție clorhidrică au putut fi izolați mai mulți compuși ai $CuCl_2$ cu HCl, conținînd și apă de cristalizare: $CuCl_2.HCl.2H_2O$ (cristale roșii), $CuCl_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ (ace de culoare roșie închisă) și $CuCl_2 \cdot 2HCl \cdot 5H_2O$.

Dacă se evaporă o soluție de $CuCl_2$, saturată cu NH_3, la O°C, se obține o pentammină cu apă de cristalizare. Dacă se trece un curent de amoniac uscat printr-o soluție de $CuCl_2$ în acetat de etil, se formează hexammina $CuCl_2 \cdot 6NH_3$. Clorura de cupru (II) se dizolvă în soluții amoniacale cu o colorație albastră intensă, datorită formării anionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. În condiții bine stabilite, se pot separa din soluție cristale octaedrice de culoare albastră închisă, corespunzînd formulei $[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

Clorura de cupru (II) formează cu clorurile metalice clorocuprați, în majoritatea cazurilor, de tipul $M^I[CuCl_3]$ și $M^I_2[CuCl_4]$. Mulți din acești clorocuprați (II) se separă din soluție apoasă cu apă de cristalizare.

Clorura de cupru (II) se descompune prin încălzire la circa 1000°C în CuCl, iar dacă este încălzită în prezență de agenți reducători, cum sînt H_2, CO, CaC_2 etc, are loc reducerea pînă la cupru metalic.

Se cunoaște un mare număr de cloruri bazice de cupru (II), de diferite compoziții. O astfel de clorură bazică este și mineralul atacamit, de formulă $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$. Clorurile bazice de cupru sînt produse comerciale, servind ca pesticide și fungicide.

Bromura de cupru (I), CuBr, se formează alături de $CuBr_2$, din acțiunea vaporilor de brom, la temperatura camerei, asupra cuprului fin divizat, sau din acțiunea vaporilor de brom asupra cuprului compact, încălzit la roșu. La această temperatură, $CuBr_2$, care s-ar forma la rece, se descompune în CuBr. Cuprul metalic reacționează cînd este încălzit și cu HBr, pentru a forma CuBr. În mediu apos bromura de cupru (I) poate fi obținută prin metode analoage celor folosite la prepararea clorurii de cupru (I).

Bromura de cupru (I), purificată prin sublimare în vid, este albă, cu o nuanță gălbuie. Obținută din topitură prin răcire, se prezintă ca o masă transparentă de culoare galbenă ca lămîia. Prezintă trei modificații: α-, β- și γ--CuBr. *Modificația* γ, stabilă pînă la 391°C, cristalizează în rețea cubică *de tipul blendei*, întîlnită și la celelalte halogenuri de cupru (I). Între 391° și 470°C este stabilă β-CuBr, cu o rețea hexagonală *de tipul wurtzitei*, iar între 470° și 488°C (punctul de topire) α-CuBr, cu o *rețea cubică centrată intern.*

Bromura de cupru (I) este insolubilă în apă, dar se dizolvă în soluții concentrate de HBr și de HCl. Se dizolvă, de asemenea, în soluții amoniacale, în soluții concentrate de halogenuri alcaline și de săruri de amoniu. Trecerea în soluție este condiționată de formarea combinațiilor complexe, similare celor pe care le formează CuCl.

Bromura de cupru (II), $CuBr_2$, se prepară în stare anhidră prin tratarea cuprului metalic cu apă de brom și evaporarea soluției în vid. Se poate obține și prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului de cupru (II) în HBr și evaporarea soluției în vid pe acid sulfuric.

Bromura de cupru (II) anhidră formează cristale clinorombice strălucitoare, de culoare neagră, care, prin încălzire, se transformă în bromură de cupru (I) și brom elementar. Este ușor solubilă în apă și din soluție se poate separa un *tetrahidrat*, $CuBr_2 \cdot 4H_2O$. Existența unui dihidrat, menționat în datele mai vechi din literatură, nu a fost confirmată de cercetările ulterioare. Tetrahidratul formează ace lungi prismatice, monocline, de culoare verde strălucitoare. În aer uscat cedează apă, iar în în aer umed este delicvescent. Bromura de cupru (II), similar cu $CuCl_2$, se dizolvă în solvenți organici polari (etanol, acetonă, acetonitril, piridină) cu colorații diferite, după natura solventului.

Studiul sistemului $CuBr_2 - NH_{3(l)}$ a pus în evidență formarea mai multor amine: $CuBr_2.10NH_3$; $CuBr_2 \cdot 6NH_3$; $CuBr_2 \cdot 5NH_3$; $3CuBr_2 \cdot 10NH_3$; $CuBr_2 \cdot 2NH_3$, unele din acestea trebuiesc formulate sub formă de combinații complexe: $[Cu(NH_3)_6]Br_2$; $[Cu(NH_3)_2]Br_2$; $[Cu(NH_3)_2Br]Br$; $[Cu(NH_3)_4]Br_2 \cdot$ $\cdot 2[Cu(NH_3)_3Br]Br$.

Bromura de cupru (II) dă cu o soluție de acid bromhidric o colorație roșie-purpurie atît de intensă încît poate servi la identificarea a 0,002 mg cupru într-o picătură de soluție. Culoarea se datorește formării acidului complex $H[CuBr_3]$, care a putut fi izolat sub formă de cristale negre strălucitoare ale *dihidratului* $H[CuBr_3] \cdot 2H_2O$. *Weinland* a reușit să izoleze și un *decahidrat* $H[CuBr_3] \cdot 10H_2O$. Aceeași culoare roșie intensă se obține și cu soluțiile apoase ale bromurilor alcaline, în urma formării bromosărurilor de formula $M^I[CuBr_3]$.

Prin fierberea unei suspensii de CuO sau $Cu(OH)_2$ într-o soluție de $CuBr_2$, se formează bromuri bazice de cupru (II), similare celor pe care le formează $CuCl_2$. Cea mai bine caracterizată este $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, cristale monocline, cu o structură asemănătoare brucitei. Peste 200°C bromurile bazice se descompun în $CuBr_2$ și CuO.

Iodura de cupru (I), CuI, apare uneori în natură ca mineral. Se poate obține din acțiunea vaporilor de iod asupra cuprului metalic, fie din acțiunea acidului iodhidric concentrat fierbinte asupra cuprului, sau a compușilor de cupru (I). Din soluțiile sărurilor de cupru (II) prin adăugarea unei ioduri alcaline precipită CuI.

Iodura de cupru (I) proaspăt preparată este o pulbere aproape albă, cu o nuanță cenușie. Prin încălzire capătă o culoare galbenă deschisă, iar în stare topită este portocalie. Purificată prin sublimare în vid se prezintă ca o pulbere cristalină albă. Din topitură se separă apoi o masă incoloră

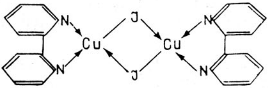
transparentă. Iodura de cupru (I) este trimorfă, la fel cu CrBr. Cele trei modificații, α-, β- și γ-CuI, prezintă structuri similare cu α-, β-, respectiv γ-CuBr.

Dintre halogenurile de cupru (I) cea mai insolubilă în apă este CuI:

	CuCl	CuBr	CuI
Produsul de solubilitate (P_s) ...	2.10^{-7}	5.10^{-9}	1.10^{-12}

Iodura de cupru (I) nu se dizolvă în acizi, dar se dizolvă în soluții de săruri de amoniu, în soluții de cianuri alcaline și este ușor solubilă în amoniac lichid.

Iodura de cupru (I) formează un mare număr de compuși de adiție cu amoniacul ($CuI \cdot 2NH_3$; $CuI \cdot 3NH_3$; $2CuI \cdot 3NH_3$ etc), cu monoxidul de carbon ($CuI \cdot CO$), cu hidrogenul fosforat ($CuI \cdot PH_3$; $CuI \cdot 2PH_3$), cu aldehidele ($2CuI \cdot CH_3CHO$), cu aminele ($CuI \cdot 3CH_3NH_2$; $CuI \cdot C_6H_5NH_2$; $CuI \cdot py$; $CuI \cdot 2py$) etc. Cu 2,2′-dipiridilul formează un compus binuclear cu punți de iod, în care cuprul este tetra-coordinat:



Iodura de cupru (I) formează cu unele ioduri iodosăruri de forma $M^I[CuI_2]$. Anionul diiodocuprat (I) este însă mult mai puțin stabil decît dicloro- și dibromocupratul (I). Poate fi stabilizat cu cationi complecși, de exemplu $[Cu^{II}(NH_3)_4][CuI_2]_2$ sau $[Cu^{II}en_2][CuI_2]_2$.

Cianura de cupru (I), CuCN, este o substanță stabilă, care se aseamănă, din punct de vedere al proprietăților, cu halogenurile de cupru (I), precum și cu tiocianatul CuSCN. Cianura de cupru (II) nu a putut fi izolată și nici identificată pînă în prezent.

Cianura de cupru (I) se separă, sub forma unui precipitat granulos, dacă se adaogă, treptat, la o soluție fierbinte de sare de cupru (II) o soluție de cianură alcalină. Dacă reacția se efectuează la temperatura camerei, apare întîi un precipitat verde-gălbui pentru care s-a propus formula $Cu[Cu(CN)_2]_2$ și $Cu[Cu(CN)_3]$. Este posibil ca inițial să se formeze $Cu(CN)_2$, care, printr-un proces redox, ce se desfășoară în două etape (în funcție de temperatură), ar trece în CuCN, cu degajare de cian:

$$2Cu(CN)_2 \longrightarrow Cu[Cu(CN)_3] + 1/2C_2N_2 \text{ (la temperatura camerei)}$$

$$Cu[Cu(CN)_3] \longrightarrow 2CuCN + 1/2C_2N_2 \text{ (la cald)}$$

În prezența unui agent reducător (SO_2 sau Na_2SO_3), sărurile de cupru (II) formează cu HCN, sau cu cianurile alcaline, cianură de cupru (I), fără să aibă loc formarea de cian:

$$2CuCl_2 + 2HCN + H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow 2CuCN + H_2SO_4 + 4HCl$$

$$2CuSO_4 + 2NaCN + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow 2CuCN + 2NaHSO_4 + Na_2SO_4$$

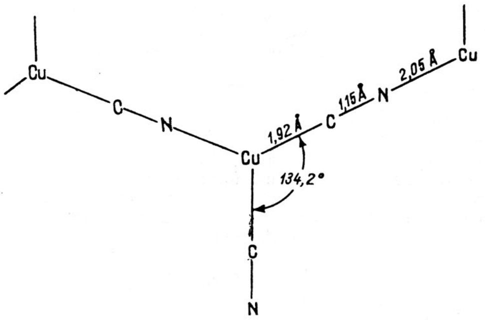


Fig. 8.12. O porțiune din lanțul în spirală a compusului $K[Cu(CN)_2]$

Cianura de cupru (I) se prezintă în prisme incolore, monocline, care topesc la 473°C fără descompunere. Este insolubilă în apă ($P_s = 3{,}26 \cdot 10^{-20}$) și în acizi diluați. Se dizolvă în acizi concentrați, în soluții de amoniac și de săruri de amoniu (cu formare de ammine complexe). Se dizolvă cel mai ușor în soluții apoase de cianuri alcaline, pentru a forma cianocuprați (I) de formulă generală $M^I_n[Cu(CN)_{n+1}]$, unde $M^I = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, iar $n = 1, 2, 3, 5(?)$. Studiul cianurii complexe $K[Cu(CN)_2]$ a pus în evidență o structură neobișnuită; o structură polimeră cu lanțuri în spirală, în care fiecare atom de cupru are cifra de coordinație 3, fiind inconjurat coplanar de doi atomi de carbon și un atom de azot, aparținînd la trei grupări CN (fig. 8.12).
Ionul $[Cu(CN)_4]^{3-}$ are o configurație tetraedrică și este izoelectronic cu $[Ni(CO)_4]$.

Tiocianatul de cupru (I), CuSCN, este singura sare de cupru a acidului tiocianic care se cunoaște. Tiocianatul de cupru divalent nu s-a putut izola. Dacă se adaugă o soluție de tiocinat la soluția unei sări de cupru (II), se formează în primul moment un precipitat negru de $Cu(SCN)_2$, care, nefiind stabil, se descompune conform schemei:

$$2Cu(SCN)_2 \longrightarrow 2CuSCN + (CN)_2 + 2S$$

În prezența unui agent reducător nu se mai degajă cian și reacția decurge în modul următor:

$$2CuSO_4 + 2NaSCN + NaHSO_3 + H_2O \rightarrow 2CuSCN + 3NaHSO_4$$

Tiocianatul de cupru (I) se separă sub forma unui precipitat alb, practic insolubil în apă ($P_s = 4.10^{-14}$) și insolubil la rece în acizi neoxidanți. Se solvă în apă amoniacală și în soluții concentrate de tiocianați alcalini sau de amoniu. Formează tiocianați complecși, ușor solubili, în special de tipul $M^I[Cu(SCN)_2]$.

Tiocianatul de cupru (II) poate fi stabilizat sub forma de combinații complexe. Dacă la soluția unei săriri de cupru (II) se adaugă piridină și apoi cîteva picături dintr-o soluție de KSCN, are loc următoarea reacție:

$$CuSO_4 + 2py + 2KSCN \longrightarrow [Cupy_2(SCN)_2] + CuSO_4$$

din care precipită complexul $[Cupy_2(SCN)_2]$, de culoare verde. Reacția poate servi la dozarea cuprului.

Azidă de cupru (I), CuN_3, se poate obține prin reducerea azidei de cupru (II) cu hidrazină. În stare perfect pură formează cristale incolore, cu un tip de rețea care nu se întîlnește la azidele elementelor învecinate cu cuprul. Prezintă reacții asemănătoare cu ale halogenurilor de cupru (I), cu deosebirea că este extrem de explozivă, descompunîndu-se în elementele componente.

Azida de cupru (II), $Cu(N_3)_2$, se formează prin acțiunea unei soluții de acid hidrazoic asupra cuprului fin divizat. Reacția urmează un mecanism complicat, cu formare de diferiți compuși intermediari:

$$2Cu + 4HN_3 \longrightarrow 2CuN_3 + NH_4N_3 + N_2$$

$$2CuN_3 + 2HN_3 \rightleftharpoons 2H[Cu(N_3)_2]$$

$$2H[Cu(N_3)_2] + 2HN_3 + 1/2O_2 \longrightarrow 2H[Cu(N_3)_3] + H_2O$$

$$2H[Cu(N_3)_3] \rightleftharpoons 2Cu(N_3)_2 + 2HN_3$$

Azida de cupru (II) poate fi obținută și dintr-o soluție apoasă de $CuSO_4$ prin precipitare cu o soluție de NaN_3.

Azida de cupru (II) se prezintă în cristale roșii brune, galben-brune, verzi sau negre strălucitoare, în funcție de mărimea cristalelor, care variază după modul de obținere. În stare uscată este perfect stabilă în vas închis; în prezența urmelor de apă hidrolizează. Prin frecare, lovire sau încălzire explodează cu o puternică detonație. Cu amoniacul sau cu aminele organice, azida de cupru (II) formează combinații complexe de tipul $[CuA_4](N_3)_2$ sau neelectroliți de tipul $[CuA_2(N_3)_2]$, $[CuA(N_3)_2]$ precum și compuși binucleari cu amină în punte, de tipul $[Cu_2A(N_3)_4]$. Se cunosc și azide bazice de cupru: $Cu(N_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$ și $Cu(N_3)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$.

8.1.5.7. **SĂRURI ALE OXOACIZILOR**

Sulfatul de cupru (I), Cu_2SO_4, se poate obține numai în mediu neapos, de exemplu prin încălzirea oxidului de cupru (I) cu sulfat de metil la 160°C:

$$Cu_2O + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4 + (CH_3)_2O$$

Se poate obține, alături de mici cantități de $CuSO_4$, și prin acțiunea acidului sulfuric concentrat, la 180 — 220°C, asupra cuprului metalic în exces:

$$2Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Este o pulbere cenușie deschisă, iar cristalele sînt aproape albe. Sulfatul de cupru (I) este stabil în aer uscat, dar în prezența umidității se descompune încet. Prin încălzire în prezența aerului se oxidează ușor la $CuSO_4$ și CuO. Sub acțiunea apei se transformă imediat în $CuSO_4$ și Cu, reacția fiind exotermă.

Sulfatul de cupru (II) anhidru, $CuSO_4$, se obține, sub forma unei pulberi de culoare albă, prin încălzirea pentahidratului $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ între 250° și 350°C. În reacția dintre acetatul de cupru (II) și acidul sulfuric în acid acetic se obține întîi o soluție vîscoasă, din care se separă după un timp cristale rombice de $CuSO_4$, de culoare albă.

Sulfatul de cupru anhidru absoarbe ușor apa și se colorează în albastru în urma formării pentahidratului $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea sulfatului de cupru (II) anhidru la recunoașterea urmelor de apă din solvenții organici, precum și ca agent de uscare. Încălzit la 650°C, $CuSO_4$ se descompune în CuO, SO_3, SO_2 și O_2; ca produs intermediar se formează și sulfatul bazic $CuSO_4 \cdot CuO$.

Studiul sistemului $CuSO_4 - H_2O$ a permis punerea în evidență a armătorilor hidrați: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CuSO_4 \cdot 3H_2O_4$ și $CuSO_4 \cdot H_2O$. În literatură se menționează și hidrații $CuSO_4 \cdot 7H_2O$; $CuSO_4 \cdot 6H_2O$; $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ (?) și $CuSO_4 \cdot 2H_2O$(?).

Sulfatul de cupru pentahidratat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, este cea mai importantă sare de cupru (II). Se prepară industrial prin dizolvarea deșeurilor de cupru în acid sulfuric concentrat fierbinte. Este mai economic să se trateze deșeurile de cupru cu acid sulfuric diluat, cald, sub un curent abundent de aer:

$$Cu + H_2SO_4 + 1/2O_2 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

În laborator se prepară prin dizolvarea oxidului, a hidroxidului sau a carbonatului de cupru (II) în acid sulfuric diluat. Aceste metode pot servi și ca metode industriale, în special reacția dintre CuO, rezultat la prăjirea minereurilor de sulfuri de cupru, și acidul sulfuric diluat.

Din soluțiile apoase de sulfat de cupru se separă, prin concentrare, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, sub formă de cristale tricline, mari, transparente, de culoare albastră, intensă din care cauză are denumirea comercială de piatră vînătă. Este singura sare solubilă a cuprului care apare în natură ca mineral. Din studiul rețelei cristaline s-a stabilit că fiecare ion Cu^{2+} se află în centrul unui octaedru distorsionat, fiind înconjurat coplanar de patru atomi de oxigen aparținînd la patru molecule de apă, și încă de doi atomi de oxigen, care ocupă pozițiile axiale și care aparțin la două grupe SO_4^{2-} (fig. 8.13). Fiecare atom de sulf se află în centrul unui tetraedru regulat ale cărui vîrfuri sînt ocupate de atomi de oxigen.

Cea de a 5-a moleculă de apă nu este coordinată la cupru. Aceasta este legată, prin punți de hidrogen, de două grupări SO_4^{2-} și încă de două molecule de apă, aflate în același plan cu ionul Cu^{2+} căruia îi aparține. Pentahidratul poate fi deci formulat $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

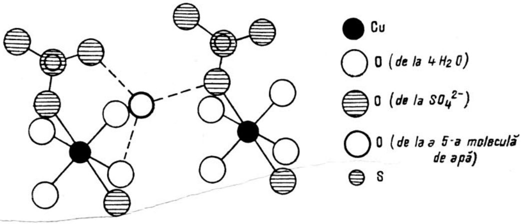


Fig. 8.13. Înconjurarea ionilor de cupru în $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Prin încălzire pentahidratul pierde apa, transformîndu-se succesiv în *tetrahidrat* (?), *trihidrat, monohidrat* şi la urmă în sulfat de cupru anhidru:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{53°,7C} CuSO_4 \cdot 4H_2O(?) \xrightarrow{102°C} CuSO_4 \cdot 3H_2O \xrightarrow{130°C}$$
$$\xrightarrow{130°C} CuSO_4 \cdot H_2O \longrightarrow CuSO_4$$

Tranziţia monohidratului în sare anhidră nu se face la o temperatură definită, ci treptat, cu creşterea temperaturii.

Dacă se trece un curent de HCl gazos printr-o soluţie de sulfat de cupru, se formează produsul de adiţie $CuSO_4 \cdot 5H_2O \cdot 3HCl$, care se descompune în aer cu degajare de HCl şi eliminare de H_2O.

Prin evaporarea unei soluţii amoniacale de sulfat de cupru, saturată cu amoniac, se separă prisme lungi, rombice, transparente, de culoare albastră-închisă, corespunzînd formulei $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$, în care Cu^{2+} este coordinat coplanar de patru molecule de amoniac. Acelaşi compus se formează din acţiunea amoniacului gazos asupra cristalelor de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Din acţiunea amoniacului gazos uscat asupra sulfatului de cupru solid, anhidru, se formează pentammina $CuSO_4 \cdot 5NH_3$, pulbere de culoare albastră-violetă. Pentammina se formează şi prin adăugare de alcool la o soluţie amoniacală de sulfat de cupru. În aer umed se produce o înlocuire treptată a moleculelor de NH_3, cu molecule de H_2O şi rezultă întîi $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$, iar apoi $CuSO_4 \cdot 2NH_3 \cdot 3H_2O$. La uşoară încălzire pentammina se descompune în tetrammină, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, şi amoniac. Se cunoaşte un mare număr de combinaţii complexe a sulfatului de cupru cu substanţe organice (alcooli, amine, dioxime etc.).

Sulfatul de cupru heptahidratat, $CuSO_4 \cdot 7H_2O$, se separă, la temperatura camerei, sub formă de cristale monocline, dintr-o soluţie suprasaturată de $CuSO_4$, în contact cu un cristal de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; este izomorf cu vitriolii.

Dintr-o soluţie suprasaturată de $CuSO_4$ se separă, la temperatura camerei, în contact cu un cristal tetragonal de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, *hexahidratul* $CuSO_4 \cdot 6H_2O$.

O serie de sulfaţi bazici de cupru se pot obţine pe diferite căi, cum ar fi, de exemplu, din acţiunea bazelor asupra soluţiilor de sulfat de cupru, sau în reacţia dintre oxizii sau hidroxizii altor metale şi soluţiile de sulfat de cupru etc. Astfel de sulfaţi bazici apar şi în natură ca minerale de cupru;

cel mai important este *brocantitul*, de compoziție $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, dar se întîlnesc, în cantități mai mici, și minerale de compoziție $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ și $CuSO_4 \cdot CuO$. *Werner* a formulat sulfații bazici de cupru sub formă de combinații complexe, de tipul $[Cu(HOCuOH)_3]SO_4$, $[Cu(HOCuOH)_3]SO_4 \cdot H_2O$ etc. Determinările magnetochimice, efectuate la unii din acești compuși, concordă cu formularea dată de Werner.

Azotatul de cupru (I), $CuNO_3$, nu s-a putut obține pînă în prezent în stare pură. Se cunosc numai azotații unor cationi complecși de cupru (I), ca de exemplu: $[Cu(NH_3)_2]NO_3$, $[Cu(CH_3CN)_4]NO_3$, $[Cu(tio)_2H_2O]NO_3$ etc. Azotatul de diammino-cupru (I) se formează prin reducerea cu cupru a unei soluții amoniacale de azotat de cupru (II):

$$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + Cu \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_2]NO_3$$

Azotatul de cupru (II) se poate obține prin dizolvarea cuprului în acid azotic. Se formează, de asemenea, prin dizolvarea oxidului, hidroxidului sau a carbonatului de cupru (II) în acid azotic diluat. În toate cazurile, prin evaporarea soluției se separă cristale prismatice, albastre ale trihidratului $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, care este stabil pînă la punctul de topire, 114°,5 C. Se mai cunosc *hidrații*: $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$.

Azotatul de cupru anhidru nu se poate obține prin deshidratarea trihidratului, deoarece acesta se transformă într-un azotat bazic de cupru (II), înainte de a pierde întreaga cantitate de apă. Se poate obține prin acțiunea azotatului de acetil asupra oxidului de cupru (II), la 15°C, în atmosferă de azot uscat. Formează o pulbere cristalină de culoare albă, cu o slabă nuanță albăstruie sau verzuie.

Soluțiile amoniacale de azotat de cupru (II) prezintă culoarea albastră intensă, caracteristică cationului $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Din acțiunea amoniacului gazos asupra unei soluții calde, saturată cu $Cu(NO_3)_2$, se pot obține cristale albastre, ortorombice de $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$.

Carbonații de cupru. Nu se cunoaște nici un carbonat de cupru monovalent. Dacă se adaugă carbonat de sodiu la soluția unei săruri de cupru (I), apare în primul moment un precipitat galben, care se colorează instantaneu în roșu, datorită formării oxidului Cu_2O.

Carbonatul normal de cupru (II), $CuCO_3$, de asemenea nu s-a obținut pînă în prezent, dar se cunosc carbonați bazici de cupru (II), stabili și bine cristalizați: malachitul și azuritul, care apar în natură.

Malachitul, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, se poate obține și pe cale sintetică, lăsînd să treacă un curent de CO_2 printr-o suspensie de $Cu(OH)_2$ în apă:

$$2Cu(OH)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2H_2O$$

Se poate prepara și prin încălzire în tub închis, între 150° și 170° C a unei soluții de $CuSO_4$ cu $CaCO_3$:

$$2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O \longrightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2CaSO_4 + CO_2$$

Produsul obținut după spălare este la început amorf, iar după cîtva timp devine cristalin. Deși produsul sintetic conține de obicei apă, rețeaua lui este identică cu cea a malachitului.

Azuritul, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, se formează dacă se încălzește în tub închis, sub 150°C, un amestec de soluție de $CuSO_4$ și $CaCO_3$:

$$3CuSO_4 + 3CaCO_3 + H_2O \longrightarrow 2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 3CaSO_4 + CO_2$$

Azuritul se formează și din acțiunea dioxidului de carbon asupra malachitului, iar pe de altă parte, azuritul se transformă în malachit cînd se află în condiții care favorizează pierderea de CO_2 și adiționarea apei:

$$\underset{malachit}{3[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]} \underset{-CO_2}{\overset{+CO_2}{\rightleftharpoons}} \underset{azurit}{2[2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2]} + H_2O$$

Carbonații bazici de cupru sînt foarte puțin solubili în apă; se dizolvă ușor în acizi minerali, cu degajare de CO_2. Se dizolvă în soluții apoase de amoniac și în soluții de săruri de amoniu. Prin încălzire se descompun în CuO, CO_2 și vapori de apă.

Acetatul de cupru (I), $CuCH_3COO$, se poate obține prin încălzire în tub deschis, la 260°C pînă la 270°C, a acetatului $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Formează cristale albe, relativ stabile în aer uscat. În atmosferă de hidrogen sau de monoxid de carbon poate fi sublimat fără descompunere. În prezența apei se descompune.

Acetatul de cupru (II), $Cu(CH_3COO)_2$, se obține în stare anhidră din acțiunea vaporilor de acid acetic asupra oxidului de cupru (II) pur, încălzit la 230°C, sau prin încălzirea la 90°C a monohidratului $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, pînă la îndepărtarea completă a apei. Este de culoare verde-albăstruie, ușor solubil în apă.

Important este *acetatul de cupru monohidratat*, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, care se separă la evaporarea soluțiilor rezultate prin dizolvarea oxidului, a hidroxidului, a carbonatului sau a acetatului bazic de cupru în acid acetic. Se prezintă sub formă de cristale prismatice monocline, transparente, de culoare verde strălucitoare și puternic pleocroice. În stare cristalizată este dimer $[Cu_2(OCOCH_3)_4] \cdot 2H_2O$, numai în soluție este parțial disociat. Studiile magnetochimice au arătat că dimerul are un moment magnetic anormal de mic (1,5 μ_B la 400°K) în comparație cu momentele magnetice ale altor compuși ai cuprului divalent și că momentul magnetic scade mereu cu scăderea temperaturii. Această anomalie, întîlnită și la alte combinații complexe ale cuprului, se explică prin structura deosebită a dimerului (fig. 8.14). Fiecare atom de cupru are o înconjurare aproximativ plan-pătrată de patru atomi de oxigen, aparținînd grupelor acetat, se mai leagă de un atom de oxigen al unei molecule de apă, iar cea de a 6-a legătură este o legătură Cu—Cu cu o distanță de 2,64 Å, numai cu puțin mai mare ca cea existentă în rețeaua cuprului metalic (2,56 Å).

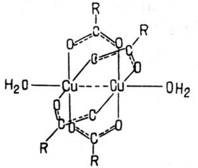


Fig. 8.14. Structura dimerului $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$

Atomii de metal sînt suficient de apropiați pentru a permite o acoperire a orbitalilor $3d_{xy}$. Acest tip de interacție metal-metal poartă numele de legătură δ și explică proprietățile magnetice anormale.

Dintr-o soluție acetică de acetat de cupru, saturată la cald, cristalizează, prin răcire, pentahidratul $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$, sub formă de cristale mari transparente, de culoare albastră.

În comerț se livrează un amestec de *acetați bazici de cupru*, de compoziții diferite, avînd diferite nuanțe de verde pînă la albastru, în funcție de modul de preparare. S-au identificat: $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2$; $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$; $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$; $2Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$ etc. Se prepară prin umectarea repetată a plăcilor de cupru cu acid acetic, în prezența aerului sau a apei oxigenate. Sînt insolubili în apă, dar se dizolvă ușor în acizi minerali și în ape amoniacale. Se întrebuințează ca pigmenți minerali în vopselele de ulei și în cele de apă.

Acetații bazici de cupru (II) formează cu As_2O_3 așa numitul *verdele de Schweinfurt*. Este cunoscut și sub denumirea de *verde de Paris*, *verde de Viena*, *verde englezesc* etc. Compoziția corespunde la 3 moli metaarsenit de cupru (II) pentru un mol de acetat de cupru (II) și, în consecință, i se atribuie formula $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ sau $[Cu_4(AsO_2)_6](CH_3COO)_2$. Se poate obține prin fierberea unei soluții de $Cu(CH_3COO)_2$ cu As_2O_3 și ulterioară neutralizare a acidului acetic, rezultat din reacție, cu hidroxid sau oxid de calciu:

$$4Cu(CH_3COO)_2 + 3As_2O_3 + 3CaO \longrightarrow [Cu_4(AsO_2)_6](CH_3COO)_2 + $$
$$+ 3Ca(CH_3COO)_2$$

Verdele de Schweinfurt are o culoare verde ca smaragdul, dar poate avea și alte nuanțe, în funcție de mărimea particulelor. Este insolubil în apă, dar hidrolizează încet în prezența apei și după un timp se poate recunoaște în soluție prezența ionilor Cu^{2+} și a acidului arsenios. Este un insecticid și un fungicid foarte puternic, întrebuințat ca antidăunător în agricultură. Se întrebuința înainte și ca pigment mineral în pictură, dar s-a renunțat din cauza acțiunii toxice pe care o are. Produsele din comerț, livrate sub denumirea de verde de Schweinfurt sau verde de Paris, au diferite compoziții, care se abat mult de la formula dată mai sus; multe din acestea sînt simple amestecuri, nedefinite, de arsenit de cupru (II) și acetat de cupru (II).

8.1.5.8. **COMBINAȚII COMPLEXE ALE CUPRULUI (I și II)**

Cuprul formează un număr mare și variat de combinații complexe, atît cu halogenii cît și cu liganzii ce conțin atomi donori O, S, N, P, As. Formează cationi sau anioni complecși, precum și complecși de tip neelectrolit.

Cuprul monovalent poate avea cifra de coordinație 2, 3, sau 4. Cu liganzi simpli coordinarea în compușii solizi este în general tetraedrică, spre deosebire de Ag(I) și Au(I). Numai la Cu_2O, KCuO și $[Cu(NH_3)_2]^+$ s-a găsit o coordinare liniară ($H_3N-Cu-NH_3$). Ionul $[Cu(CN)_2]^-$ s-a arătat (fig. 8.12)

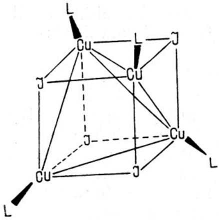
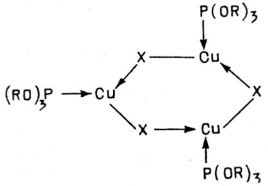


Fig. 8.15. Structura speciei $(CuIL)_4(L = R_3P,\ R_3As)$

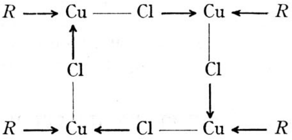
că are o structură polimeră în spirală. În compușii bine caracterizați, de tipul $M^I_2(CuX_3)$, $M^I(Cu_2X_3)$, $[Co(NH_3)_6]_4[Cu_5Cl_{17}]$ coordinarea este tetraedrică.

Cuprul (I) formează cîteva specii de complecși polinucleari, de tipul $[CuIL]_4(L{=}R_3P,\ R_3As)$, în care patru atomi de metal ocupă vîrfurile unui tetraedru și pe fiecare față a tetraedrului Cu_4 se află un atom de iod (fig.8.15) cu trei legături în punte, iar de fiecare atom de cupru se leagă o moleculă de fosfină, respectiv arsină, substituită. Dacă anionul nu este un agent complexant se formează cationi tetracoordinați, ca de exemplu $[(R_3P)_4Cu]ClO_4$.

Compușii clorurii de cupru (I) cu unele fosfine substituite este posibil să prezinte și o structură ciclică, similară cu cea a CuCl în stare de vapori, de forma:



Compușii de adiție ai CuCl cu butina, cu biciclo (2, 2, 1)-heptadiena, prezintă după cum rezultă din studiile roentgenografice, un ciclu de opt atomi:



O altă grupă de complecși polimeri ai Cu(I) sînt ditiocarbamații, de formulă generală $[Cu(S_2CNR_2)]_n$. Pentru $R{=}CH_3$, gradul de polimerizare pare să fie mare, iar pentru $R{=}C_2H_5$, studiul roentgenografic a pus în evidență tetrameri, ce conțin tetraedre Cu_4, cu distanța Cu ⟷ Cu suficient de mică (2,71 Å) pentru a sugera existența unor legături Cu—Cu.

Numai cuprul monovalent formează legături Cu—C. Alchil- și arilderivații R—Cu se pot obține în interacția dintre RMgX sau RLi și o halogenură de cupru (I). Sînt compuși polimeri. Arilderivații sînt mai stabili decît alchilderivații, probabil din cauza participării la legătura Cu—C și a electronilor π

din nucleul aromatic. Alchilderivații se descompun autocatalitic în alchene și alcani. Compusul C_6H_5Cu se descompune peste 80°. Compușii organometalici ai cuprului (I) se stabilizează prin adiție de fosfine substituite.

O soluție de clorocuprat (I) absoarbe CO și formează un dimer cristalizat $(CuClCO)_2$, cu halogen în punte. S-au putut izola și alți carbonili de cupru (I): $C_6H_5Cu(CO)$; [Cu en(CO)]Cl și $[CuCl(CO)(Me_2N{=}CH_2)]^+$.

Cuprul în stare de valență II formează combinații complexe ce pot avea una din următoarele structuri: structură octaedrică sau tetraedrică distorsionată, datorită *efectului Jahn-Teller* (8.1.5.), structură plan-pătrată, structură de bipiramidă trigonală și structură de piramidă pătratică.

Cu halogenii formează anionii complecși de tipul $[CuX_3]^-$ și $[CuX_4]^{2-}$, unde X=F, Cl, Br. Se cunoaște și specia $[CuCl_5]^{3-}$. Stabilitatea anionilor în soluție este relativ mică, dar formează cu metalele alcaline sau cu NH_4^+ săruri care sînt mult mai stabile: $Rb[CuF_3]$; $K[CuCl_3]$; $Cs[CuCl_3]$; $Cs[CuBr_3]$; $K_2[CuF_4]$; $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$; $(NH_4)_2[CuCl_4]$; $Cs_2[CuCl_4]$; $Cs_2[CuBr_4]$.

În compusul $Cs[CuCl_3]$ cuprul (II) se află în mijlocul unui octaedru alungit, pe cînd în $K_2[CuF_4]$ se pare că este înconjurat de 6 ioni F^-, care formează un octaedru turtit după o axă.

Compușii de tipul $M^I_2[CuX_4]$, în care M^I este un cation monovalent relativ mic (de exemplu NH_4^+), iar X unul din ionii Cl^- sau Br^-, au o structură plan-pătrată a anionului $[CuX_4]^2$. Structura plan-pătrată a fost dovedită pentru multe combinații complexe ale Cu(II) prin studii cu raze X, precum și prin posibilitatea de a izola doi izomeri geometrici, cum este în cazul compusului cu glicina $[Cu(NH_2CH_2COO)_2]$.

În halogenocomplecșii $M^I_2[CuX_4]$, în care M^I este un cation mare, de exemplu Cs^+, structura anionului $[CuX_4]^{2-}$ devine un tetraedru turtit (fig. 8.16).

Înconjurarea tetraedrică este determinată uneori de proprietățile sterice ale ligandului, cum este, de exemplu, în complexul polimer cu imidazolul $[Cu(C_3N_2H_3)_2]$ sau în spinelul $CuCr_2O_4$. În ultimul exemplu, preferința ionilor Cr^{3+} pentru golurile octaedrice este atît de mare încît atomilor de cupru nu le rămîne altă posibilitate decît să ocupe golurile tetraedrice.

În speciile pentacoordinate, $[CuCl_5]^{3-}$, $[Cu\,dipy_2I]I$ sau $[Cu(NH_3)_2][Ag(SCN)_3]$, cuprul (II) are o înconjurare de bipiramidă trigonală. Dimetilglioximatul de cupru (II) este un *dimer*, cu o configurație de piramidă patratică distorsionată, în care a cincea poziție a Cu (II) pentacoordinat este ocupată de un atom de oxigen a uneia din grupele NO.

Cuprul (II) formează mulți complecși cu liganzi cu azot; cei cu cifra de coordinație 4 sînt, în general foarte stabili, iar cei cu cifra de coordinație 6 sînt puțin stabili:

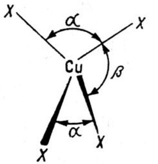


Fig. 8.16. Structura anionilor $[CuX_4]^{2-}$ în sărurile $Cs_2[CuX_4]$ (X=Cl, Br); $\alpha > \beta$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Cu\,en_2]^{2+}$; $[Cu\,dipy_2]^{2+}$ (*foarte stabili*)

$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$; $[Cu\,en_3]^{2+}$; $[Cu\,dipy_3]^{2+}$ (*foarte instabili*)

Se cunosc numeroşi complecşi ai cuprului (I) cu liganzi cu oxigen (cu dialcooli, cu λ-dicetone, cu β-cetoesteri, cu oxoacizi, etc), precum şi cu liganzi ce conţin mai mulţi atomi donori diferiţi.

Momentele magnetice ale complecşilor mononucleari de Cu(II), în care lipsesc interacţii Cu—Cu, sînt cuprinse între 1,75 şi 2,20 μ_B, indiferent de stereochimia lor şi independent de temperaură, exceptînd temperaturile foarte joase. Cuprul (II) formează însă o serie de complecşi polinucleari în care distanţele Cu ⟷ Cu sînt suficient de mari pentru a exclude o legătură Cu—Cu, dar suficient de mici pentru a indica o interacţie Cu—Cu. Exemplul de astfel de complecşi îl constituie compuşii dimeri ai cuprului (II) cu acizii carboxilici (v. fig. 8.14). În compuşii de acest tip are loc o parţială cuplare a spinilor celor doi ioni de Cu (II), ducînd la momente magnetitce anormal de mici ($\sim 1,4\mu_B$) şi care sînt dependente de temperatură.

8.1.5.9. **COMBINAŢIILE CUPRULUI (III)**

Cuprul (III), cu configuraţie d^8, izoelectronic cu Ni (II), are toţi electronii împerechiaţi, deci combinaţiile pe care le formează sînt diamagnetice. Deoarece Cu (III) este un agent oxidant energic, trecînd în Cu (II), combinaţiile cuprului trivalent sînt puţin stabile şi nu pot exista decît în stare solidă sau sub formă de combinaţii complexe.

Oxidul de cupru (III), Cu_2O_3, a fost prima combinaţie a cuprului trivalent ce s-a obţinut, abia în anul 1921, sub forma unei pulberi de culoare roşie închisă, prin oxidarea hidroxidului de Cu(II), proaspăt preparat, cu $K_2S_2O_8$. Se poate obţine şi prin oxidarea unei suspensii de $Cu(OH)_2$, proaspăt precipitat, într-o soluţie de NaOH 34%, cu NaOOH la —20°C. Oxidarea poate fi efectuată şi cu alţi agenţi oxidanţi.

Oxidul de cupru (III) este descompus de H_2SO_4 cu degajare de oxigen. Cu acizii diluaţi nu formează apă oxigenată, ceea ce dovedeşte că nu este peroxid. Prin încălzire se descompune în CuO şi O_2. Structura reţelei cristaline a Cu_2O_3, determinată cu ajutorul razelor X, este asemănătoare cu cea a Cu_2O.

Cupratul (III) de potasiu, $KCuO_2$, se obţine încălzind în atmosferă de oxigen un amestec de CuO şi KO_2. Formează cristale diamagnetice, de culoare albastră ca oţelul şi cu o structură, probabil, plan pătrată. Este descompus de acizi diluaţi în sare de cupru (II) şi oxigen.

Cupratul de sodiu, $NaCuO_2$, nu a putut fi izolat. S-a preparat $Ba(CuO_2)_2 \cdot H_2O$, de culoare roşie, dar compuşii similari de calciu şi de stronţiu nu au putut fi izolaţi.

Diperiodatocupratul (III) de potasiu, $K_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 7H_2O$, şi *diperiodatocupratul (III) de sodiu,* $Na_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 2H_2O$, se pot obţine prin oxidare anodică sau cu agenţi oxidanţi ($K_2S_2O_8$, KClO etc.) a unei soluţii puternic alcaline de sare de cupru, în prezenţa anionului periodat. Sarea de sodiu este de culoare verde iar cea de potasiu este de culoare brună. Au fost obţinuţi şi alţi periodatocupraţi, ca de exemplu $Na_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 16H_2O$ şi $K_3H_4[Cu(IO_6)_2] \cdot 12H_2O$. Toţi sînt diamagnetici şi agenţi oxidanţi emnergici prin acidulare eliberează oxigen.

Ortoteluratocupraţii (III)) de sodiu, $Na_5H_4[Cu(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$; $Na_7H_2[Cu(TeO_6)_2] \cdot 12H_2O$ şi $Na_9[Cu(TeO_6)_2] \cdot 16H_2O$ se pot obţine prin oxidare cu peroxodisulfat a ionului Cu^{2+} în soluţie puternic alcalină de telurat de sodiu. Sînt diamagnetici şi conţin legături plane dsp^2.

Hexafluorocupratul (III) de potasiu, $K_3[CuF_6]$, a fost obţinut de *Klemm* în 1949 prin acţiunea fluorului asupra unui amestec de $CuCl_2$ şi KCl, încălzit la 250°C. Formează cristale de culoare verde. Spre deosebire de ceilalţi compuşi ai cuprului (III), $K_3[CuF_6]$ este paramagnetic ($\mu = 2{,}8\ \mu_B$).

8.2. ARGINTUL

Scurt istoric. Argintul a fost cunoscut şi apreciat în mod deosebit de către popoarele lumii antice; dovadă sînt numeroasele monede şi obiecte de podoabă, găsite în urma săpăturilor arheologice. În scrierile egiptene ce datează din anul 3600 î.e.n. se menţionează că raportul dintre valoarea argintului şi cea a aurului era de 2,5/1, deci argintul era la acea epocă de două ori şi jumătate mai scump decît aurul.

Denumirea şi simbolul argintului provine de la cuvîntul latin *argentum* care exprimă luciul diamantin al metalului. De fapt originea cuvîntului trebuie căutată la greci, care numeau acest metal *argyros* (a străluci).

8.2.1. STARE NATURALĂ

Argintul, cu toate că este destul de răspîndit în natură, fiind componentul unui mare număr de minerale, este socotit un metal rar, deoarece se află în cantităţi mici. Conţinutul în argint al litosferei, exprimat în procente de greutate este numai $1 \cdot 10^{-5}\%$, fiind clasificat al 63-lea element din punct de vedere al abundenţei.

Mineralele de argint pot fi împărţite în trei categorii: (1) argint nativ şi aliaje native de argint; (2) sulfuri, seleniuri şi telururi; (3) halogenuri de argint.

Argintul nativ apare mai rar decît cuprul şi mult mai rar decît aurul, din care cauză nu prezintă mare importanţă ca sursă de argint. Deseori apare împreună cu diferite minerale argentifere sau asociat cu minereuri complexe de sulfuri,, arseniuri şi stibiuri a altor metale printre care nichelul şi cobaltul. Cele mai importante zăcăminte de argint nativ se găsesc în regiunea Kongsberg în Norvegia.

Aliajele native de argint cu aur, mercur, stibiu, cupru sau platină se întîlnesc mult mai des decît argintul nativ. Aurul nativ este aproape întotdeauna aliat cu puţin argint. *Kustelitul* este un amestec izomorf de argint cu 10% aur sau chiar şi mai mult. Amalgamele native de argint conţin de la 1% pînă aproape de 75% mercur. Unele aliaje native conţin metalele

în proporție corespunzătoare unui compus intermetalic, de exemplu, *discrasitul* are o compoziție apropiată de cea corespunzătoare formulei Ag_3Sb.

Cele mai răspîndite și mai importante minerale de argint sînt cele din categoria sulfurilor, care cuprind pe lîngă sulfura de argint și sulfurile duble de tipul $nAg_2S \cdot X_2S_3 (X = As, Sb)$, și care trebuie considerate tiosăruri. *Argentitul*, Ag_2S, este o modificație cubică stabilă peste 197°C. Sub această temperatură trece într-o modificație ortorombică, numită *acantit*. Denumirea de argentit se atribuie, în mod obișnuit, ambelor modificații, care sînt de culoare cenușie. Argentitul se găsește în natură asociat cu alte minerale ($PbCO_3$, AgCl), și cu argintul nativ. În galenă se găsește în mici cantități ($\sim$1%) sub formă de amestec izomorf. Apare și alături de calcozină cu care formează cristale mixte, precum și alături de sulfura de zinc. *Proustitul*, $Ag_3[AsS_3]$, identificat pentru prima dată de *Proust*, este un tioarsenit de argint. Apare de obicei sub formă de prisme hexagonale de culoare roșie aprinsă (asemănătoare cinabrului) și cu luciu diamantin. *Pirargiritul* $Ag_3[SbS_3]$, cu proprietăți fizice mult asemănătoare proustitului, este un tioantimonit. Pirargiritul și proustitul sînt, după argentit, cele mai răspîndite minerale de argint și constituie surse importante pentru obținerea acestui metal. *Miargiritul*, $Ag[SbS_2]$ este un metatioantimonit de argint, cu proprietăți perfect asemănătoare pirargiritului, de care se poate deosebi numai prin analiza chimică cantitativă. *Stephanitul*, $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, apare, în cantități neînsemnate, sub formă de cristale prismatice, de culoare neagră, cu luciu metalic, sau în mase compacte. *Polibasitul*, $8-9\,(Ag_2S, Cu_2S) \cdot (Sb_2S_3, As_2S_3)$, este o sulfură complexă de argint, cupru, arsen și stibiu, cu un conținut variabil în argint. *Naumanitul*, Ag_2Se, *hessitul*, Ag_2Te, și *silvanitul*, $AuAgTe_4$, sînt cele mai importante minerale din categoria seleniurilor și a telururilorde argint.

Kerargiritul, AgCl, este cel mai reprezentativ mineral din categoria halogenurilor de argint. Se formează în zonele de oxidare ale zăcămintelor de argint și plumb, prin interacția dintre produsele de oxidare ale mineralelor de argint și apele de infiltrație care conțin ioni Cl^-. Se găsește mai rar în stare cristalizată, de obicei se prezintă sub formă de cruste, de depuneri cristaline, sau de mase stalactitice cu aspect ceros. Este incolor sau slab colorat în nuanțe gălbui, albăstrui sau brune. Sub acțiunea luminii devine cenușiu-violet și după un timp mai îndelungat se colorează în negru, în urma separării argintului fin dispersat. *Bromargiritul*, AgBr, și *iodargiritul*, AgI, apar în cantități mici și însoțesc de obicei kerargiritul.

În prezent țările care dețin cele mai importante zăcăminte de argint sînt Mexicul, Chile, Peru, Bolivia, Canada, U.S.A., Norvegia, R.F.G. și U.R.S.S. În țara noastră se găsesc minereuri de argint în zonele Maramureș, Cluj și Hunedoara.

8.2.2. METODE DE OBȚINERE

Materiile prime pentru obținerea argintului sînt minereurile de argint propriu-zise și minereurile unor metale neferoase, în deosebi de plumb, cupru și zinc, care conțin argint.

Extragerea argintului din minereurile de argint se face prin amalgamare, prin prăjire clorurantă, urmată de extracție, sau prin cianurare.

1. **Procedeul amalgamării.** A fost aplicat pentru prima dată în Mexic, cu circa 400 de ani în urmă. Se bazează pe dizolvarea argintului în mercur, cu formare de amalgam. Pentru ca amalgamarea să aibă loc trebuie ca argintul să se afle în stare metalică. Cu toate acestea, procedeul amalgamării nu se limitează numai la minereurile ce conțin argint nativ, prezintă chiar mai multă importanță la extragerea argintului din minereurile ce conțin argentit sau kerargirit, prin cuplarea procesului de amalgamare cu o reacție simultană de reducere.

Minereul fin măcinat se amestecă cu apă pentru a forma un terci subțire, se introduce o mică cantitate de sulfat de cupru, sare de bucătărie, mercur, și se agită continuu. Ionii de cupru, furnizați de sulfatul de cupru, și ionii de clorură, proveniți din sarea de bucătărie, reacționează cu sulfura de argint pentru a forma clorură de argint, care, împreună cu kerargiritul, conținut eventual în minereu, este redusă la argint metalic:

$$Ag_2S + Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow 2AgCl + CuS$$

$$2AgCl + 2Hg \longrightarrow 2Ag + Hg_2Cl_2$$

Într-o oarecare măsură și clorura de cupru (II) este redusă de mercur la CuCl, care contribuie la transformarea sulfurii de argint în clorură de argint și la reducerea acesteia din urmă:

$$2CuCl_2 + 2Hg \longrightarrow 2CuCl + Hg_2Cl_2$$

$$Ag_2S + 2CuCl \longrightarrow 2AgCl + Cu_2S$$

$$AgCl + CuCl \longrightarrow Ag + CuCl_2$$

Argintul metalic rezultat, împreună cu argintul nativ din minereu formează cu excesul de mercur amalgamul de argint, care se filtrează sub presiune și apoi, prin distilare, se îndepărtează mercurul și rămîne argintul brut, ce conține tot aurul și metalele platinice care au fost prezente în minereu, precum și 1% impurități.

2. **Prăjirea clorurantă.** Sulfura de argint, amestecată cu clorură de sodiu, este încălzită la roșu închis (500—600°C) într-o atmosferă oxidantă; se formează clorură de argint și sulfat de sodiu:

$$Ag_2S + 2NaCl + 2O_2 \longrightarrow 2AgCl + Na_2SO_4$$

Din masa rezultată se extrăgea, în trecut, argintul prin procedeul amalgamării. Acesta a fost apoi înlocuit cu *procedeul lui Augustin* ce constă în dizolvarea clorurii de argint într-o soluție concentrată de clorură de sodiu și precipitarea ulterioară a argintului prin cementare cu cupru:

$$AgCl + NaCl \longrightarrow Na[AgCl_2]$$

$$Na(AgCl_2) + Cu \longrightarrow Ag + Na[CuCl_2]$$

Cuprul din soluție este recuperat prin cementare cu fier.

În *procedeul lui Patera*, clorura de argint se extrăgea cu o soluție de tiosulfat de sodiu, în care este mult mai solubilă decît în soluție de clorură de sodiu. În funcție de concentrația în tiosulfat, se formează una din următoarele combinații complexe:

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

$$AgCl + 3Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_5[Ag(S_2O_3)_3] + NaCl$$

Precipitarea argintului din soluție se făcea cu sulfură de sodiu.

$$2Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + Na_2S \longrightarrow Ag_2S + 4Na_2S_2O_3$$

Din precipitatul de sulfură se obținea argintul prin cupelare cu plumb.

3. **Cianurarea.** Este în prezent cea mai importantă metodă de extragere a argintului, chiar și din minereurile cele mai sărace. La prelucrarea prin cianurare se recomandă o prealabilă îmbogățire a minereului prin flotație, cu scopul de a elimina componentele care reacționează cu cianura, cauzînd un supraconsum de reactiv, și de a reduce cantitatea de minereu care urmează să fie supusă extracției. Dacă argintul se află în minereuri de sulfuri alături de alte metale (în special cupru sau plumb), acestea se adună în timpul flotației în concentratul metalului de bază. Adăugarea de depresanți, cu scopul de a reduce cantitatea de fier din concentratul de cupru, nu afectează flotarea sulfurii de argint alături de mineralele de cupru.

Cianurarea se aplică atît la minereurile ce conțin Ag_2S, cît și la cele care conțin halogenuri de argint sau argint nativ. Se bazează pe dizolvarea mineralelelor de argint într-o soluție diluată de cianură de sodiu, cu formare de combinații complexe:

$$AgCl + 2NaCN \longrightarrow Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$

$$Ag_2S + 4NaCN \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

Pentru dizolvarea argintului nativ este necesară prezența oxigenului, din care cauză, minereul fin măcinat se amestecă cu soluția diluată de cianură de sodiu și se agită cu un curent de aer:

$$2Ag + 4NaCN + 1/2O_2 + H_2O \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + 2NaOH$$

Argintul se precipită apoi din soluție prin cementare cu aluminiu sau cu zinc. În ambele cazuri are loc și recuperarea cianurii. În reducerea cu aluminiu cianura se regenerează direct, după reacția:

$$3Na[Ag(CN)_2] + Al + 3NaOH \longrightarrow 3Ag + 6NaCN + Al(OH)_3$$

De fapt hidroxidul de aluminiu nu precipită ca atare, deoarece se dizolvă în soluție alcalină sub formă de aluminat.

La precipitarea argintului prin cementare cu zinc se formează tetracianozincatul de sodiu, care constituie un agent dizolvant pentru mineralele de argint, încît ionul CN^- din complexul de zinc nu este blocat.

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn \longrightarrow 2Ag + Na_2[Zn(CN)_4]$$

$$Na_2[Zn(CN)_4] + Ag_2S \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + ZnS$$

Argintul precipitat prin cementare se separă prin filtrare, se topește, se toarnă sub formă de bare și se purifică pe cale electrolitică.

4. **Prelucrarea pirometalurgică.** În prezent cea mai mare parte din producția mondială de argint (aproximativ 80%) nu se obține din minereurile de argint propriu-zise, ci din minereruile de sulfuri complexe de plumb, cupru și zinc, ce conțin urme de argint (~0,25%). La prelucrarea pirometalurgică a acestor minereuri argintul este extras împreună cu metalul de bază.

Din plumbul argentifer, obținut la prelucrarea galenei, se poate obține argintul prin unul din următoarele procedee: prin procedeul Pattinson sau prin procedeul Parkes.

În *procedeul Pattison* plumbul argentifer topit se lasă să se răcească încet pînă la punctul de solidificare (326°C); se separă cristale de plumb pur care se îndepărtează continuu, iar topitura se îmbogățește în argint, pînă cînd se atinge compoziția eutecticului cu 2,5% plumb, care se solidifică la 304°C. Acesta este supus *cupelării*, ce constă în oxidarea plumbului din eutecticul topit prin suflarea unui puternic curent de aer sau oxigen pe suprafața metalului topit pînă cînd tot plumbul se transformă în PbO. Oxidul de plumb se ridică la suprafață, împreună cu oxizii altor elemente (As, Sb, Cu, Zn etc.), aflate ca impurități. După îndepărarea stratului de oxizi, rămîne argintul brut ce conține aproximativ 95% Ag. Procedeul Pattinson a fost aproape complet înlocuit cu procedeul Parkes.

Procedeul Parkes se bazează pe faptul că (1) argintul este mult mai solubil în zinc topit decît în plumb topit, (2) că sub 935°C plumbul și zincul sînt foarte puțin solubili unul într-altul, și (3) că aliajele Zn—Ag, la temperaturi sub punctele lor de topire, sînt puțin solubile în plumb saturat cu zinc. Din aceste cauze, dacă în plumb topit, menținut la o temperatură puțin mai ridicată (aproximativ 450°C) decît punctul de topire al zincului (420°C), se introduce o mică cantitate de zinc, acesta se topește și se ridică la suprafață sub forma unei spume în care este conținută cea mai mare parte din argint, precum și o mică cantitate de plumb. Prin ușoară răcire, spuma se transformă într-o crustă solidă, care se îndepătrează ușor de pe suprafața plumbului topit, ce mai reține o mică cantitate de argint și de zinc. Operația se poate repeta, adăugînd o nouă cantitate de zinc, mai mică decît cea inițială, pentru a extrage și restul de argint. Cantitatea de zinc, care se introduce de fiecare dată, trebuie astfel calculată încît să asigure saturarea plumbului și formarea fazei intermetalice Ag_2Zn_3. Crusta colectată a doua oară nu este saturată cu argint și se adaugă la o nouă șarjă de plumb argentifer.

Din prima crustă se îndepătrează zincul prin distilare în retorte de grafit, la 1250°C, și se recuperează prin condensarea vaporilor. Produsul rămas în retortă constă dintr-un aliaj de plumb și argint, ce mai conține aurul și, eventual, metalele platinice, aflate în minereul inițial, precum și

mici cantități de As, Sb, Cu, Zn, Te, Bi. Prin cupelare se elimină cea mai mare parte din impurități sub formă de oxizi ce formează zgura. Arsenul și stibiul se oxidează ușor și trec o parte în zgură iar o parte se volatilizează. Argintul, rămas în cuptor, la sfîrșitul operației de cupelare, se toarnă sub formă de bare. El mai conține, în afară de metale prețioase, 0,5% impurități.

O mare importanță pentru obținerea argintului o prezintă și minereurile de cupru ce conțin argint. În prelucrarea pirometalurgică a acestor minereuri, argintul, împreună cu celelate metale prețioase, se regăsesc în mata cuproasă, iar prin reducerea matei, argintul și aurul trec în cuprul brut (cuprul negru). Din cuprul brut se poate obține argintul prin tratare cu acid sulfuric fierbinte, de o anumită concentrație, încît să dizolve numai cuprul și să rămînă argintul. De obicei argintul se extrage, împreună cu celelalte metale prețioase, din nămolul anodic, rămas la rafinarea electrolitică a cuprului.

Rafinarea argintului. Argintul brut se purifică prin rafinare chimică sau prin rafinare electrolitică. Rafinarea chimică se face prin tratare cu acid sulfuric concentrat fierbinte, în care argintul se dizolvă sub formă de Ag_2SO_4, pe cînd aurul rămîne sub formă de pulbere metalică. Din soluția de sulfat se precipită argintul cu ajutorul cuprului sau a fierului.

Rafinarea electrolitică este metoda cea mai frecvent folosită pentru purificarea argintului. Operația se efectuează în celule de electroliză, în care plăci de argint brut servesc drept anozi, iar ca electrolit servește o soluție diluată de acid azotic sau o soluție de azotat de argint. În timpul electrolizei, argintul și impuritățile metalice (Cu, Pb, Zn) mai active decît argintul, trec în soluție. Atît timp cît concentrația în metale mai active este mică în raport cu cea a argintului, se depune pe catod numai argintul, iar celelalte rămîn în soluție. Aurul și eventual metalele platinice, conținute în argintul supus rafinării, nu trec în soluție și se adună pe fundul vasului, la anod. Argintul rafinat pe cale electrolitică atinge o puritate de 99,95%.

8.2.3. PROPRIETĂȚI

1. **Proprietăți fizice.** Argintul este un metal alb strălucitor. Nu are benzi de absorbție în vizibil, numai în ultraviolet, dar filmele foarte subțiri de argint prezintă, prin transparență, o culoare albastră pînă la violet. Suspensiile apoase de argint coloidal sînt de culoare brună pînă la roz. Se pot obține producînd un arc electric sub apă între doi electrozi de argint sau prin reducerea unei suspensii de Ag_2O în apă cu diferiți agenți reducători. Stabilizarea soluțiilor coloidale de argint se face cu coloizi protectori hidrofili (albumine, produși de degradare a albuminelor, precum și alte substanțe organice).

Argintul este un metal puțin mai moale decît cuprul, dar mai dur decît aurul. După aur, argintul este cel mai maleabil și ductil metal: prin laminare se poate obține o foiță extrem de subțire, de 10^{-5} mm grosime, iar un gram de argint poate fi tras într-un fir lung de 1800 m. Argintul poate fi

ușor prelucrat prin metodele obișnuite de prelucrare a metalelor: forjare, matrițare, batere, trefilare și sudare.

Dintre toate metalele, argintul are cea mai mare conductibilitate electrică și termică (v. tab. 8.1).

2. **Proprietăți chimice.** Argintul este un metal nobil, dar este cel mai reactiv din această categorie de metale.

La temperatura camerei nu este atacat de aerul uscat sau umed și nici de oxigen. Oxigenul sub presiune atacă însă argintul la cald cu formare de Ag_2O; la 300°C și la o presiune de 200 de atmosfere poate fi aproape complet oxidat. Argintul este oxidat de ozon în prezența umidității. Acțiunea ozonului este mai energică la 225°C: întîi se formează AgO, care se descompune (uneori cu explozie), prin încălzire în aer la 100°C, în Ag_2O.

Hidrogenul sulfurat nu atacă argintul la temperatura camerei, dar în prezența aerului și al umezelii, chiar în concetrații mici, îl acoperă cu un strat negru de sulfură de argint:

$$2Ag + H_2S + 1/2O_2 \longrightarrow Ag_2S + H_2O$$

Înnegrirea obiectelor de argint, lăsate timp îndelungat la aer, se explică pe baza acestei reacții. Innegrirea argintului pe obiectele ornamentale se face prin tratare cu o soluție de sulfură alcalină, după care obiectul este polizat pentru a îndepărta Ag_2S de pe porțiunile care nu trebuie să rămînă negre. Cu sulful elementar argintul se combină la cald (~180°C) și în absența aerului pentru a forma Ag_2S. Argintul reacționează cu dioxidul de sulf la temperatură ridicată, cu formare de sulfat și de sulfură de argint:

$$4Ag + 2SO_2 \longrightarrow Ag_2SO_4 + Ag_2S$$

Toți halogenii reacționează cu argintul și formează halogenurile respective. Reacția este înceată la temperatura camerei dar se accelerează cu creșterea temperaturii. Apa, precum și lumina, acționează ca promotori ai reacției.

Acidul fluorhidric nu reacționează cu argintul, dar ceilalți acizi halogenați reacționează încet, în prezența oxigenului atmosferic sau a altor agenți oxidanți, formînd halogenuri insolubile de argint. Argintul este atacat încet în prezența oxigenului din aer, și de o soluție concentrată de clorură de sodiu, conform reacției:

$$2Ag + 2NaCl + H_2O + 1/2O_2 \longrightarrow 2AgCl + 2NaOH$$

Acidul sulfuric concentrat, fierbinte, dizolvă ușor argintul, cu formare de sulfat de argint (I) și de dioxid de sulf. În acid azotic diluat argintul se dizolvă la rece, și rezultă ca produs final azotatul de argint. Argintul este solubil, în prezența aerului sau a altor agenți oxidanți, în soluții apoase de cianuri alcaline (v. 8.2.2).

3. **Proprietăți fiziologice.** Argintul, absorbit în organism prin piele, provoacă o afecțiune gravă, cunoscută sub numele de argirie. Aceasta se manifestă printr-o pigmentare albastră sau brună a pielii, care apare după expunere la soare și nu mai dispare. De cele mai multe ori pigmentarea este generală și numai rareori este localizată, de exemplu la ochi.

Ionii Ag^+ posedă o putere microbicidă şi bactericidă, dovedită în mod cert. Acţiunea bactericidă a fost studiată în special pe virusul mozaicului de tutun. Ea nu se manifestă şi asupra sporilor.

8.2.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Din cauză că este un metal moale şi cu o rezistenţă mecanică scăzută, argintul pur are utilizări foarte limitate. Una din principalele utilizări este la acoperirea protectoare a altor metale, ceea ce se realizează în prezent exclusiv pe cale electrolitică, într-o baie de cianură, cu anozi de argint. Obiectele argintate capătă aspectul strălucitor al argintului. Filme subţiri de argint, depuse pe cale electrolitică, servesc ca suprafeţe reflectatoare (oglinzi). Din argint se confecţionează vase şi ustensile de laborator, care să reziste la acţiunea corozivă a anumitor agenţi chimici; pentru topirea hidroxizilor se folosesc capsule sau creuzete de argint. Argintul se întrebuinţează pentru confecţionarea de echipamente folosite în anumite ramuri ale industriei chimice sau ale industriei alimentare. Diferite instrumente de argint servesc şi în medicină.

Cantităţi mari de argint se consumă la fabricarea acumulatorilor. Acumulatorii de argint-zinc au anozii formaţi din argint pur, iar catozii din plăci de oxid de zinc. Electrolitul este o soluţie de hidroxid de potasiu.

Pe scară mult mai largă se întrebuinţează o serie de aliaje de argint, care prezintă o mai mare duritate şi rezistenţă mecanică şi o reactivitate mai mică faţă de sulf decît argintul. Chiar şi pentru confecţionarea vaselor de laborator este mai indicat să se utilizeze argint cu un mic adaus de nichel (0,1—0,2%).

Argintul, întrebuinţat pentru confecţionarea obiectelor de podoabă (bijuterii, bibelorui), a articolelor de uz casnic, precum şi pentru baterea monezilor, se aliază cu cuprul. Aliajul cu 92,5% Ag şi 7,5% Cu este aşa numitul *argint sterling englez*, care este incomparabil mai dur decît argintul pur. Culoarea argintului începe să se modifice numai cînd adausul de cupru depăşeşte 50%. Aliajul de argint cu 10% Cu se întrebuinţează şi în electrotehnică, deoarece procentul de 10% Cu măreşte rezistenţa argintului mai mult decît oricare alt element de aliere şi îi reduce conductibilitatea mai puţin decît oricare alt element.

O importanţă deosebită prezintă argintul la prepararea aliajelor de lipit, care sînt, de obicei, aliaje ternare de argint, cupru şi zinc (10—80% Ag, 15—50% Cu şi 5—40% Zn). Temperatura de topire a acestor aliaje este cuprinsă, în funcţie de compoziţie, între 650 şi 775°C. Uneori se adaugă cadmiu sau staniu pentru a obţine o scădere a punctului de topire.

Un aliaj de argint, de compoziţie 33% Ag, 52% Hg, 12,5% Sn, 2% Cu şi 0,5% Zn, se întrebuinţează în tehnica dentară, sub denumirea de *amalgam dentar*. În acelaşi scop servesc şi aliaje de argint cu cadmiu şi staniu (75—80% Ag, 5—18% Cd, şi 7—10% Sn), cum şi aliaje de argint cu staniu, cupru şi zinc, de diferite compoziţii. Aliaje ternare de *argint-paladiu-cupru, argint-*

paladiu-aur și *argint-paladiu-platină* au întrebuințări speciale în scopuri dentare, electrotehnice, la confecționarea unor instrumente și bijuterii. Argintul este în mod frecvent un component al aliajelor de aur.

Argintul se întrebuințează drept catalizator în anumite reacții chimice.

Soluțiile coloidale de argint, stabilizate cu substanțe proteice, se întrebuințează pentru preparate farmaceutice *(colargol, protargol)* din cauza acțiunii sterilizante pe care o au. Ionii de argint au o acțiune bactericidă care se observă și în diluții extrem de mari (circa $2 \cdot 10^{-11}$ g ioni/litru). Argintul metalic prezintă acțiunea bactericidă numai cînd există porțiuni cu impurități, unde se pot forma curenți electrici locali, sub acțiunea cărora, urme de argint trec în soluție sub formă de ioni. La preparatele de argint coloidal, care conțin și substanțe străine, această condiție este întotdeauna îndeplinită.

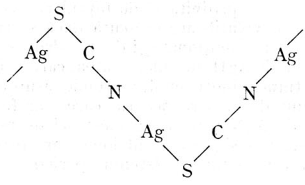
Alături de argint și de aliajele de argint, își găsesc aplicare și anumiți compuși ai argintului, în special în tehnica fotografică.

8.2.5. COMBINAȚIILE ARGINTULUI

Argintul poate funcționa în trei stări de valență: I, II, și III. Starea I, cu configurație d^{10}, reprezintă starea normală și predominantă a argintului. Ionul Ag^+ este diamagnetic, incolor și, avînd raza ionică mică (1,26 Å), are o acțiune polarizantă mare; din această cauză formează cu unii anioni incolori, dar ușor deformabili (exemplu I^-), săruri colorate. Spre deosebire de ionii Cu^+ și Au^+, care nu pot exista în soluție decît în concentrații extrem de mici, ionul Ag^+ există în soluție în stare hidratată, dar natura stratului de solvatare nu este cunoscută. În sărurile solide de argint (I) nu apare în general acvaionul, aproape toate sărurile de argint (I) sînt anhidre.

Există cîteva săruri de argint ușor solubile în apă: $AgNO_3$, $AgClO_3$, $AgClO_4$, AgF și cîteva săruri parțial solubile: Ag_2SO_4, $AgOCOCH_3$. Pe baza determinării distanței Ag $\longleftrightarrow$ O la oxosărurile menționate, precum și la $AgNO_2$ (greu solubil în apă), s-a dedus că acestea sînt compuși ionici. În combinațiile AgCl și AgBr, legătura Ag $\longleftrightarrow$ *X* pare a avea un apreciabil caracter covalent. Caracterul legăturii în combinațiile AgCN și AgSCN pare a fi predominant covalent, în acest sens pledează și structura în lanț pe care o au:

—Ag—C—N—Ag—C—N—



Argintul (I), analog cu Cu (I) și Au(I), are o pronunțată tendință de a forma compuși dicoordinați, cu structură liniară. Formează însă și compuși tetracoordonați, similari cu cei pe care îi formează Cu (I).

Compuși ai argintului divalent, cu configuarție d^9, se cunosc relativ puțini: au fost caracterizați în mod cert numai doi compuși binari (AgF_2, AgO) și mai multe combinații complexe. Dovezile fizico-chimice pentru existența stării de oxidare II se bazează pe faptul că valorile entropiei, disstanțele dintre atomii cei mai apropiați, precum și alte constante fizice ale compușilor de Ag(II), determinate experimental, concordă cu valorile calculate pe baza valețnei +2 a argintului.

Ionul Ag^{2+}, care este paramagnetic, se obține în soluție de acid percloric sau acid azotic prin oxidarea ionului Ag^+ cu ozon. Intermediar pare să se formeze și Ag (III), după următorul mecanism de reacție:

$$Ag^+ + O_3 \longrightarrow AgO^+ + O_2$$

$$AgO^+ + Ag^+ + 2H^+ \longrightarrow 2Ag^{2+} + H_2O$$

Ionul Ag^{2+} este un agent oxidant energic, după cum rezultă din potențialul sistemului Ag^{2+}/Ag^+, care este +2,00 V în $HClO_4$ 4*m* și +1,93 V în HNO_3 4*m*. Descompunerea în soluție a ionului Ag^{2+} pare să aibă loc în modul următor:

$$2Ag^{2+} \longrightarrow Ag^+ + Ag^{3+} \quad \text{.................. } \textit{(reacție rapidă)}$$

$$Ag^{3+} + H_2O \longrightarrow AgO^+ + 2H^+ \quad \text{.................. } \textit{(reacție rapidă)}$$

$$AgO^+ \longrightarrow Ag^+ + 1/2O_2 \quad \text{....... } \textit{(reacție determinantă de viteză)}$$

Acțiunea catalitică a ionului Ag^+ în reacțiile de oxidare cu anionul peroxodisulfat se datorește formării intermediare a ionului Ag^{2+}, care este redus apoi de substrat. În decarboxilarea acizilor carboxilici complecșii de Ag(II) au rol de promotori.

Compuși care conțin în mod sigur Ag(III), cu configurație d^8, sînt foarte puțini. Oxidul de argint, AgO, în stare solidă conține foarte probabil Ag(I) și Ag(III). S-au obținut cîteva combinații complexe ale Ag(III).

8.2.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

La temperatură ridicată, argintul reacționează cu hidrogenul molecular pentru a forma urme de hidrură, de compoziție AgH, care a fost identificată numai în fază gazoasă prin spectrul de benzi. Existența hidrurii de argint gazoase este sprijinită și de faptul că argintul, încălzit în atmosferă inertă, prezintă o volatilitate crescută dacă se trece un curent de hidrogen. În literatură sînt menționate și două hidruri solide de argint, cu caracter de sare: o hidrură de AgH, de culoare albă, care se formează, la temperatură obișnuită, din acțiunea hidrogenului atomic asupra argintului metalic, și o hidrură de argint de culoare neagră, care s-ar forma la catod prin electroliza unei soluții de $AgNO_3$ 0,1*n*, cu electrozi de platină. Natura acestor hidruri este însă nesigură și, caracterul ionic care li se atribuie, vine în contradicție cu poziția argintului în sistemul periodic.

În soluție eterică, $AgClO_4$ reacționează la $-80°C$ cu $LiAlH_4$, cu $LiBH_4$, iar la $-100°C$ și cu $LiGaH_4$ și formează următoarele hidruri duble: $AgAlH_4$ (galbenă), $AgBH_4$ (albă) și $AgGaH_4$ (portocalie). Toate sînt substanțe solide, foarte instabile: $AgAlH_4$ se descompune la $-50°C$ în Ag, AlH_3 și H_2; $AgBH_4$ se descompune la $-30°C$ în Ag, BH_3 și H_2, iar $AgGaH_4$ se descompune la $-75°C$ în Ag, GaH_3 și H_2.

8.2.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

În combinațiile cu oxigenul argintul poate funcționa în toate cele trei trepte de valență, ceea ce explică numărul mare de oxizi de argint descriși în literatură:

Oxid	(Ag_4O)	Ag_2O	(Ag_3O_2)	(Ag_4O_3)	AgO
Starea de oxidare	?	I	?	?	II
Oxid	AgO	(Ag_4O_5)	(Ag_3O_4)	Ag_2O_3	(AgO_2)
Starea de oxidare	I,II	?	?	III	?

Dintre acești oxizi a fost identificat în mod precis Ag_2O, iar AgO(II) numai în fază gazoasă. Compușii cu un conținut mai mare de oxigen nu s-au izolat pînă în prezent și dacă există, sînt extrem de instabili. Aceștia se formează prin oxidare anodică a argintului în soluție alcalină și au fost studiați roentgenografic sau pe bază de analiză. Este posibil să avem de-a face cu o largă gamă de cristale mixte, cu conținut variabil de oxigen, sau amestecuri de oxid de argint (III) cu oxizi inferiori.

Oxidul de argint (I), Ag_2O, este cel mai stabil oxid al argintului. Se separă, sub forma unui precipitat de culoare neagră-brună, din acțiunea unei soluții de hidroxid alcalin sau alcalino-pămîntos asupra unei soluții de azotat de argint:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \longrightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

Din cauza stabilității termice reduse nu poate fi uscat decît la temperatură relativ joasă și de aceea conține aproape întotdeauna urme de apă.

Se poate obține și prin descompunerea termică a carbonatului de argint, însă metoda nu este satisfăcătoare, întrucît la temperatura de disociație a carbonatului (aproximativ 225°C) o aprte din oxidul de argint se descompune.

Oxidul de argint (I) formează cristale cubice, cu o structură analoagă cu cea a cupritului (v. fig. 8.9). Distanța Ag $\longleftrightarrow$ O s-a găsit 2,034 Å, iar cea calculată pentru rețea ionică este 2,45 Å, ceea ce dovedește caracterul covalent al legăturii. La temperatură și presiune ridicată modificația cubică trece într-o modificație hexagonală cu o rețea de tipul iodurii de cadmiu CdI_2 (v. fig. 10.4). Transformarea este ireversibilă.

Oxidul de argint este stabil la temperatura camerei, dar prin încălzire se descompune ușor în argint și oxigen. Descompunerea este completă la

300°C, dar are loc într-o mică proporție chiar și sub 100°C·MnO_2, Pt și Ag catalizează reacția și măresc viteza de descompunere.

Oxidul de argint este ușor redus la argint metalic sub acțiunea agenților reducători. Prin barbotare de hidrogen printr-o suspensie apoasă de Ag_2O în apă se separă argint elementar. Reacția este catalizată de pereții de sticlă a vasului. Monoxidul de carbon reduce oxidul de argint mai ușor decît hidrogenul; reacția este energică la 10°C și are loc chiar și sub 0°C.

Oxidul de argint este redus de apa oxigenată, la temperatura camerei:

$$Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2Ag + H_2O + O_2$$

O soluție de clorură de sodiu reacționează cu oxidul de argint pentru a forma clorura de argint:

$$Ag_2O + 2NaCl + H_2O \rightleftharpoons 2AgCl + 2NaOH$$

Reacția este reversibilă și se poate precipita Ag_2O prin fierberea unei suspensii de AgCl într-o soluție de hidroxid alcalin.

Oxidul de argint se dizolvă în acizii care formează săruri solubile de argint. În soluții de amoniac, de carbonat de amoniu, de cianuri alcaline, se dizolvă cu formare de anioni complecși:

$$Ag_2O + 2HNO_3 \longrightarrow 2AgNO_3 + H_2O$$

$$Ag_2O + 2(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 2CO_2 + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

$$Ag_2O + 4KCN + H_2O \longrightarrow 2K[Ag(CN)_2] + 2KOH$$

Oxidul de argint (I, III), AgO, se formează prin acțiunea ozonului asupra argintului:

$$Ag + O_3 \longrightarrow AgO + O_2$$

Se formează și în reacția dintre ozon și Ag_2O, $AgNO_3$, Ag_2SO_4, AgCl. Oxidarea anodică a argintului metalic în mediu alcalin sau în mediu de acid sulfuric diluat duce întîi la formarea oxidului Ag_2O, care prin oxidare mai departe trece în AgO. Se mai poate obține prin oxidarea ionilor Ag^+ cu peroxodisulfat în mediu neutru:

$$2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2AgO + 2KHSO_4 + 2HNO_3$$

Întîi se formează $Ag_2S_2O_8$ care se descompune imediat.

Oxidul de argint (I, III), este o substanță diamagnetică, de culoare neagră. Este un semiconductor de tip *n*. Inițial s-a crezut că este un peroxid analog cu Na_2O_2. Difracția cu neutroni a arătat că în rețea există două tipuri de atomi de argint: Ag(I), coordinați liniar de doi atomi de oxigen, și Ag(III),

cu o coordinare plan-pătrată în raport cu atomii de oxigen (v. fig. 8.17). Distanța Ag(III)$\longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow$ O $\cong$ Ag(I) $\longleftrightarrow$ O $\cong$ 2,1Å, denotă un caracter covalent al legăturii și în acest sens pledează și culoarea neagră închisă a compusului.

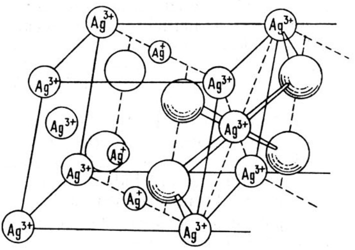


Fig. 8.17. Structura oxidului AgO.

Oxidul AgO poate fi încălzit, fără descompunere, pînă la 100°C, dar, peste această temperatură, se descompune în elemente. Se dizolvă în exces de acid azotic concentrat și formează un complex stabil de Ag(II). În acid azotic diluat se formează $AgNO_3$ și se degajă oxigen. Se dizolvă și în H_2SO_4, $HClO_4$, cu degajare de oxigen și reducere la Ag^+. Soluțiile de amoniac sînt oxidate de AgO și se formează N_2, NH_4NO_2 și NH_4NO_3. AgO este un agent oxidant energic al substanțelor organice.

Oxidul de argint (III), Ag_2O_3, a fost identificat după structura rețelei cristaline. Nu a fost obținut pînă în prezent în stare pură. Prin oxidarea anodică a argintului s-a obținut Ag_2O_3 de puritate 91%. Formează cristale octaedrice de culoare neagră. Rețeaua cristalină pare a fi stabilizată prin pătrunderea anionilor NO_3^-, F^- sau ClO_4^-. Între 80 și 130°C, în absența urmelor de apă, se descompune în Ag_2O și O_2. În prezența apei sau a hidroxidului de potasiu se descompune în AgO și O_2.

Hidroxidul de argint, AgOH, nu a putut fi izolat pînă în prezent și, dacă există, este stabil numai la temperatură joasă. Dacă se amestecă o soluție alcoolică de $AgNO_3$ cu o soluție alcoolică de KOH, ambele răcite la -40 pînă la -50°C, se formează un precipitat alb care este posibil să fie hidroxid de argint. Cu ridicarea temperaturii precipitatul se închide la culoare și se transformă în Ag_2O. Pe de altă parte, o suspensie de Ag_2O, proaspăt preparat, prezintă în apă o reacție bazică, care nu se poate explica decît admițînd că urme de AgO se dizolvă în apă, după ecuația:

$$Ag_2O + H_2O \longrightarrow 2AgOH$$

În soluție apoasă, pe lîngă AgOH, se formează și specia $[Ag(OH)_2]^-$. Hidroxidul de argint are un caracter amfoter, ceea ce explică faptul că Ag_2O este de 25 de ori mai solubil în soluții de hidroxizi alcalini decît în apa pură. Se cunosc argentați ai metalelor alcaline, care se obțin numai în condiții anhidre.

8.2.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Calcogenurile de argint au fost mult studiate și prezintă un interes deosebit din cauza proprietăților electrice și a comportării termice. Compușii Ag_2X(X = S, Se, Te) sînt substanțe diamagnetice, cu proprietăți semicon-

ductoare și există în cîteva modificații polimorfe. Formele stabile la temperatura camerei au structuri regulate, în care atomii ocupă poziții fixe. În modificațiile stabile la temperatură ridicată, atomii de calcogen formează o rețea cubică centrată intern sau cubică centrată pe fețe, iar atomii de argint sînt repartizați la întîmplare în golurile interstițiale. Prezintă defecte de *rețea Frenkel.*

Sulfura de argint (I), Ag_2S, se poate obține ușor: prin combinarea directă a sulfului cu argintul; din acțiunea sulfului asupra oxidului de argint (I); din acțiunea hidrogenului sulfurat asupra argintului, în prezența oxigemului din aer, sau din acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții apoase de sare de argint. Ultima reprezintă cea mai comodă metodă de preparare a sulfurii de argint. Formarea sulfurii de argint în metodele menționate are loc conform următoarelor ecuații chimice:

$$2Ag + S \longrightarrow Ag_2S$$

$$4Ag_2O + 4S \longrightarrow 3Ag_2S + Ag_2SO_4$$

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \longrightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$$

$$2AgNO_3 + H_2S \longrightarrow Ag_2S + 2HNO_3$$

Dintr-o soluție de azotat de argint se poate precipita sulfura de argint și sub acțiunea tiosulfatului de sodiu. Din titrări conductometrice s-a dedus următorul mers al reacției:

$$AgNO_3 + Na_2S_2O_3 \longrightarrow NaAgS_2O_3 + NaNO_3$$

$$AgNO_3 + NaAgS_2O_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2S + NaNO_3 + H_2SO_4$$

Sulfura de argint este de culoare neagră sau neagră cenușie. Este insolubilă în apă și în acizi diluați neoxidanți. Este sarea de argint cu cea mai mică solubilitate în apă ($P_S = 2 \cdot 10^{-51}$), dar este mai solubilă decît sulfurile celorlalte metale nobile. Spre deosebire de majoritatea compușilor de argint, Ag_2S este foarte puțin solubilă în soluții de amoniac sau de săruri de amoniu, precum și în soluții de tiosulfat. Se dizolvă în acid azotic 2*n* și în soluții de cianuri alcaline.

Din studiul diagramei de stare a sistemului Ag—S s-a stabilit că sulfura de argint prezintă trei modificații stabile la presiunea normală. Modificația stabilă la temperatura camerei, β—Ag_2S, cristalizează în prisme monocline și corespunde mineralului acantit. Între 177 și 180°C, *modificația* β—Ag_2S trece într-o modificație cubică centrată intern, α—Ag_2S, care corespunde mineralului argentit. Peste 600°C are loc transformarea într-o modificație cubică cu fețe centrate, γ—Ag_2S, care topește între 830 și 840°C. S-a stabilit existența și a unei *faze tetragonale* (δ—Ag_2S), stabilă numai la presiuni ridicate. În β—Ag_2S jumătate din atomii de argint au o coordinare aproximativ liniară, iar cealaltă jumătate o coordinare trigonal-piramidală.

Sulfura de argint (I) este un compus nestoechiometric. La 200°C sulfura de argint, în echilibru cu sulful, prezintă o compoziție stoechiometrică, pe cînd sulfura în echilibru cu argintul conține un exces de atomi de argint.

Sulfura de argint, în stare solidă, este un semiconductor mixt; în afară de electroni prezintă mobilitate și ionii de argint, atît în *faza* β cît și în cea α.

În *modificația* α, peste 177°C predomină conductibilitatea electronică și depinde puțin de temperatură. În *modificația* β, conductibilitatea ionică are un rol predominant, ceea ce explică marea variație a conductibilității acestei faze cu temperatura. Conductibilitatea ambelor faze depinde mult de compoziție și scade cu creșterea conținutului în sulf.

Sulfura de argint este stabilă la aer la temperatura obișnuită. Încălzită în vid, între 350 și 600°C, se descompune în elemente, iar încălzită în prezența aerului începe să se descompună peste 230°C, cu degajare de SO_2 și peste 460°C se formează sulfat de argint:

$$Ag_2S + O_2 \longrightarrow 2Ag + SO_2$$

$$2Ag + SO_2 + O_2 \longrightarrow Ag_2SO_4$$

Sulfura de argint este sensibilă la acțiunea luminii, mai ales a razelor ultraviolete. Hidrogenul molecular reduce Ag_2S la argint metalic; reacția începe să aibă o viteză apreciabilă în jur de 300°C. Sulfura de argint este redusă și de Ag_2O la cald:

$$Ag_2S + 2Ag_2O \longrightarrow 6Ag + SO_2$$

Dacă oxidul de argint se înlocuiește cu PbO sau CuO, rezultă un aliaj Ag—Pb, respectiv Ag—Cu. Prin topirea sulfurii de argint cu Na_2CO_3 sau cu KOH se formează, de asemenea, argint metalic:

$$Ag_2S + 2KOH \longrightarrow 2Ag + K_2S + H_2O + 1/2O_2$$

Halogenii, în special clorul și bromul, reacționează încet cu Ag_2S la temperatura camerei și, mult mai energic, la temperatură ridicată, formînd halogenurile corespunzătoare. Acidul azotic concentrat oxidează sulfura de argint la Ag_2SO_4. Dacă HNO_3 este mai puțin concentrat, se formează alături de Ag_2SO_4 și $AgNO_3$. Acidul sulfuric concentrat reacționează cu sulfura de argint, cu degajare de SO_2:

$$Ag_2S + 4H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + 4SO_2 + 4H_2O$$

Sulfura de argint (I) formează cu sulfurile altor elemente sulfuri duble, colorate, cum sînt: $3Ag_2S \cdot Na_2S \cdot 2H_2O$; $4Ag_2S \cdot K_2S \cdot 2H_2O$; $Ag_2S \cdot BaS$, sau sulfurile duble de argint și stibiu, de argint și arsen (v. 8.2.1.).

În condiții speciale de lucru, în reacția dintre Ag_2S și un amestec de H_2 și H_2S la o temperatură sub 450°C, s-a reușit să se obțină compusul Ag_4S, paramagnetic, cu o structură cristalină de simetrie joasă.

Seleniura de argint (I), Ag_2Se, se poate obține prin combinarea la cald a elementelor (reacția are loc cu incandescență), fie prin acțiunea hidrogenului seleniat asupra argintului sau asupra unei soluții apoase de sare de argint, în absența aerului. Dintr-o soluție de azotat de argint se poate precipita seleniura și cu ajutorului seleniului elementar:

$$4AgNO_3 + 3Se + 3H_2O \longrightarrow 2Ag_2Se + H_2SeO_3 + 4HNO_3$$

Precipitatul de seleniură de argint, obținut pe cale umedă, este de culoare neagră, iar cristalele sînt de culoare cenușie închisă, strălucitoare.

Seleniura de argint prezintă două modificații: β—Ag_2Se, stabilă sub 137°C și α—Ag_2Se, stabilă la temperatură ridicată. Trecerea $\beta \longrightarrow \alpha$ are loc cu mare histerezis, din care cauză s-au dat valori diferite, pentru punctul de transformare. *Faza* β, ortorombică, are o structură similară cu cea a β—Ag_2S, cu deosebirea că are loc o creștere a cifrei de coordinație a atomilor metalici: jumătate din atomii de metal au o coordinare triunghiulară, iar cealaltă jumătate o coordinare tetraedrică. *Faza* α prezintă o rețea cubică centrată intern.

Se menționează și existența unei seleniuri Ag_2Se, metastabile cu o structură tetragonală, care se formează prin încălzirea seleniurii de argint la 90°C.

Seleniura de argint (II), AgSe, a fost pusă în evidență numai în fază gazoasă, la 1800°C, pe cale spectroscopică.

Telurura de argint (I), Ag_2Te, se prepară analog cu seleniura de argint, atît pe cale uscată, cît și pe cale umedă. Prezintă trei modificații polimorfe stabile la presiunea normală și două modificații stabile la presiune ridicată. Modificația stabilă la temperatură joasă, β—Ag_2Te, este probabil monoclină: jumătate din atomii de metal au o coordinare tetraedrică, iar cealaltă jumătate o coordinare trigonal-bipiramidală.

În ultima vreme sistemul Ag—Te a fost amplu studiat de către *Kracek* (1966) și alți cercetători. În afară de Ag_2Te, diagrama de stare a permis punerea în evidență a fazei $Ag_{1,9}$ Te, stabilă între 117 și 457°C, și care suferă o transformare polimorfă la 177°C. O fază hexagonală, formulată $Ag_{5-x}Te_3$ ($0 \leqslant x \leqslant 0,5$) de către cei mai mulți autori, se formează în topitură în reacția dintre Ag_2Te și un exces de telur elementar. Această fază apare și în natură, sub forma mineralului numit *stützit* și există cel puțin sub două forme (α— și β—$Ag_{5-x}Te_3$), cu temperaturile de tranziție 295 ± 10°C, respectiv 265 ± 15°C. Pe baza structurii cristaline care s-a propus, formula ideală a acestei faze este Ag_7Te_4.

Telurura de argint (II), AgTe, ortorombică, stabilă sub 210°C, a fost găsită în natură sub forma mineralului numit *empressit*. Nu a putut fi obținută, pînă în prezent, în stare solidă, dar s-a identificat, pe cale spectroscopică, existența moleculelor AgTe în fază gazoasă.

S-a preparat și o fază metastabilă, de compoziția aproximativă $AgTe_3$. Formează o rețea cubică dezordonată și la —270,4°C prezintă fenomenul de supraconductibilitate.

8.2.5.4. COMPUȘI CU ELEMENTE DIN GRUPA V-a

Azotura de argint (I), Ag_3N, este, alături de Ag_2NH, componentul principal care se formează prin descompunerea soluțiilor amoniacale de Ag_2O. Se poate prepara plecînd de la o soluție amioniacală de Ag_2O, AgCl sau $AgNO_3$, prin adăugare treptată de KOH solid. Reacția are loc după următoarea ecuație:

$$6[Ag(NH_3)_2]X \longrightarrow 2Ag_3N + 6NH_4X + 4NH_3$$

unde $X = OH^-$, Cl^- sau NO_3^-. În starea cea mai pură, se poate obține azotura de argint prin pulverizarea unui catod de argint într-o atmosferă de azot

(complet lipsită de oxigen), sub acţiunea descărcărilor luminiscente la presiune joasă.

Azotura de argint cristalizează în reţea cubică cu feţe centrate. Este de culoare brună închisă. Se descompune cu explozie prin iradiere, încălzire sau frecare. Este mai explozivă decît azida de argint (v. 8.2.5.6.), chiar sub apă este sensibilă la atingere. Sensibilitatea la explozie a azoturii de argint se micşorează dacă, în momentul preparării, se introduce puţină gelatină sau o sare de amoniu a unui oxoacid.

Imidura de argint (I), Ag_2NH, se separă, sub forma unui precipitat amorf, de culoare neagră, prin adăugarea unui hidroxid alcalin la o soluţie de oxid de argint (I) în amoniac lichid:

$$2[Ag(NH_3)_2]\,OH \longrightarrow Ag_2NH + 3NH_3 + 2H_2O$$

Este foarte sensibilă la acţiunea căldurii şi a agenţilor mecanici. Sub acţiunea luminii solare se descompune încet, dar sub acţiunea radiaţiilor de energie mare (raze catodice) se descompune cu explozie, după următorul mecanism de reacţie:

$$Ag_2NH \longrightarrow 2Ag + N + H$$
$$H + Ag_2NH \longrightarrow 2Ag + N + H_2$$
$$N + Ag_2NH \longrightarrow 2Ag + N_2 + H$$

Amidura de argint (I), $AgNH_2$, se formează, alături de alţi compuşi cu azot ai argintului, într-o soluţie amoniacală apoasă de $AgNO_3$, în prezenţa unui hidroxid alcalin. Se poate prepara prin interacţia dintre $AgNO_3$ şi KNH_2 în mediu de amoniac lichid:

$$AgNO_3 + KNH_2 \longrightarrow AgNH_2 + KNO_3$$

Este o substanţă albă, cristalină, foarte instabilă; în stare perfect uscată se descompune cu explozie, la cea mai mică atingere, chiar şi la −190°C.

Amidura de argint poate interveni ca ligand neutru în aminele complexe ale platinei (IV), cum sînt de exemplu: $[Pt(NH_3)_5(AgNH_2)](NO_3)_4$; $[PtBr(NH_3)_4(AgNH_2)](NO_3)_3$; $[PtCl(NH_3)_3\,py(AgNH_2)](NO_3)_3$.

Fosfura de argint, Ag_3P, se formează prin încălzirea unui amestec de argint şi fosfor. Se poate obţine şi prin topirea unui amestec de argint, cărbune şi acid metafosforic:

$$6Ag + 5C + 2HPO_3 \longrightarrow 2Ag_3P + 5CO + H_2O$$

Au fost semnalate şi alte fosfuri, corespunzînd formulelor: AgP, Ag_2P_3 şi AgP_2.

8.2.5.5. COMPUŞI CU CARBONUL

Singurul compus binar, bine definit, al argintului cu carbonul, cunoscut pînă în prezent, este acetilura Ag_2C_2, care precipită dintr-o soluţie amoniacală de azotat de argint la trecerea unui curent de acetilenă:

$$2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + C_2H_2 \longrightarrow Ag_2C_2 + 2NH_4NO_3 + 2NH_3$$

Precipitatul, bine spălat, şi uscat la întuneric, în vid, pe acid sulfuric, este de culoare albă ca zăpada. Prin lovire sau frecare explodează tot atît de

energic ca și fulminatul de mercur. Acetilura de argint este descompusă de acidul clorhidric, precum și de soluțiile apoase de cianuri alcaline, cu degajare de acetilenă:

$$Ag_2C_2 + 2HCl \longrightarrow 2AgCl + C_2H_2$$

$$Ag_2C_2 + 4KCN + 2H_2O \longrightarrow 2K[Ag(CN)_2] + C_2H_2 + 2KOH$$

Acetilura formează compuși de adiție cu multe săruri de argint, cum sînt de exemplu: $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$; $Ag_2C_2 \cdot 6AgNO_3$; $Ag_2C_2 \cdot AgCl$; $Ag_2C_2 \cdot 2AgClO_4 \cdot 2H_2O$; $Ag_2C_2 \cdot Ag_2SO_4$. Toate sînt substanțe cristalizate, incolore și explodează la o temperatură mai ridicată decît Ag_2C_2.

Se cunoaște și hidrogenoacetilura, $HC\equiv CAg$, precum și derivați substituiți a acesteia, $RC\equiv CAg$. În prezența fosfinelor, acetilurile substituite de argint pot forma complecși, ca de exemplu $[(C_2H_5)_3PAgC\equiv CC_6H_5]_2$, care conțin, probabil, o legătură π între atomul de argint și tripla legătură.

8.2.5.6. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Halogenurile de argint sînt substanțe importante, în deosebi bromura și clorura de argint, care se întrebuințează în fotografie. Compușii argintului cu fluorul prezintă interes teoretic, întrucît, sub formă de fluoruri simple sau complexe s-au putut obține compuși pur anorganici a celor două stări de valență, mai puțin obișnuite ale argintului, II și III. S-au putut izola trei fluoruri de argint: Ag_2F, AgF și AgF_2, precum și o serie de fluoruri complexe de argint (III), pe cînd de la ceilalți halogeni s-au putut identifica, în stare solidă, numai compuși de forma AgX(X = Cl, Br, I).

Fluorura, clorura și bromura de argint (I) cristalizează în rețea de tipul clorurii de sodiu. Iodura de argint prezintă mai multe modificații polimorfe. Proprietățile halogenurilor de argint (I) se aseamănă mult între ele; unele variații regulate se produc în funcție de numărul atomic al halogenului. Culoarea se intensifică de la AgCl la AgI, după cum se poate urmări în tabelul 8.4., în care sînt trecute proprietățile mai importante ale halogenurilor de

Tabelul 8.4

Proprietățile halogenurilor de argint

Halogenura	AgF	AgCl	AgBr	AgI
DH° în kcal/mol	−48,7	−30,36	−23,70	−15,34
Culoarea	albă	albă	alb-gălbuie	galbenă
P.t. în °C	435	454	419	552
Greutatea specifică în g/cm³	5,85	5,56	6,47	6,67
Sistenul de cristalizare	cubic	cubic	cubic	cubic (γ-AgI) hexagonal (β-AgI)
Tipul de rețea	NaCl	NaCl	NaCl	blendă (γ-AgI) wurtzită (β-AgI)
Solubilitatea în moli/l, la 25°C	ușor solubil	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$0,72 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$

argint (I). Numai fluorura de argint (I) este solubilă în apă, toate celelalte sînt insolubile, insolubilitatea crescînd în ordinea $Cl < Br < I$.

Fluorura de argint Ag_2F, sau subfluorura de argint, se formează în reacția dintre argintul metalic fin divizat și o soluție apoasă concentrată de AgF. Se poate prepara și prin reducerea catodică, cu o densitate mică de curent, a unei soluții apoase concentrate de AgF, la 60°C.

Subfluorura de argint este diamagnetică. Formează cristale hexagonale, de culoarea alamei, cu o ușoară nuanță verzuie. Prezintă o rețea stratificată, în care două plane de argint alternează cu un plan de fluor. Distanța $Ag \longleftrightarrow F$ este 2,451 Å, foarte apropiată de cea care există în AgF (2,46 Å), iar distanța $Ag \longleftrightarrow Ag$ dintre două plane învecinate de argint este 2,814 Å, numai cu 2,6% mai mică decît distanța $Ag \longleftrightarrow Ag$ dintr-un cristal de argint metalic. Între straturile de argint există o legătură metalică, ceea ce explică marea conductibilitate electrică a acestei substanțe. Legătura între un strat de argint și un strat de fluor are atît caracter ionic cît și covalent; AgF este deci o substanță cu proprietăți parțial metalice, parțial de sare.

Fluorura Ag_2F este stabilă, la temperatura camerei, în aer uscat. Încălzită la 100°C începe să se descompună în AgF și Ag. Este puțin sensibilă la lumină.

Fluorura de argint (I), AgF, se obține prin evaporarea la sec a unei soluții de Ag_2CO_3 sau Ag_2O în HF anhidru. Se mai poate obține AgF cristalizată, complet anhidră, și prin electroliza unei soluții de fluorură de potasiu în acid acetic anhidru, folosind un anod de argint. O metodă rapidă de preparare constă în descompunerea termică (la 200°C) a tetrafluoboratului de argint:

$$Ag[BF_4] \longrightarrow AgF + BF_3$$

Fluorura de argint în stare perfect pură este albă, foarte higroscopică și sensibilă la lumină. Determinările RMN indică un caracter predominant ionic al legăturii dintre argint și fluor. Este dintre puținele săruri de argint care cristalizează din soluție apoasă sub formă de hidrați. În funcție de condiții, se poate forma unul din următorii *cristalohidrați:* $AgF \cdot H_2O$; $AgF \cdot 2H_2O$; $AgF \cdot 4H_2O$; $3AgF \cdot 5H_2O$. Ultimul hidrat este metastabil; se descompune prin atingere cu un cristal de dihidrat, cu degajare de căldură și se formează AgF anhidră, galbenă, amorfă. În contact cu apa formează $AgF \cdot 2H_2O$.

Vaporii de apă descompun fluorura de argint (I) la 150°C, cu separare de argint metalic:

$$2AgF + H_2O \longrightarrow 2Ag + 2HF + 1/2O_2$$

Hidrogenul o reduce la argint și acid fluorhidric. Cu ozonul formează AgO.

În sistemul AgF—HF, sau AgF—HF—H_2O, se formează compuși de formulă generală $AgF \cdot nHF$ ($n = 1, 2, 3$). Entalpia de formare a compusului $HAgF_2$ este $\Delta H^0_{298} = -131,4$ kcal/moli. Se cunosc săruri ale acestor fluoroacizi complecși, cum sînt de exemplu: $NH_4[AgF_2]$; $Mg[AgF_3]$; $K_3[AgF_4]$.

Fluorura de argint (II), AgF_2, se obține prin combinarea directă a fluorului cu argintul fin divizat, la 300°C. Formează cristale rombice, de culoare albastră ca oțelul. Este termostabilă; topește la 690°C fără descompunere.

Este o substanță paramagnetică; momentul magnetic la temperatura camerei este 2,0 ± 0,12 μ_B și corespunde pentru ionul Ag^{2+} (calculat $\mu = 1,73\ u_B$).

Fluorura de argint (II) este foarte higroscopică; cu apa formează un produs de hidroliză, AgF(OH), instabil, care se descompune în AgF, O_2 și O_3. Este un important agent de fluorurare al hidrocarburilor.

Clorura de argint (I), AgCl, se prepară în mod obișnuit, sub forma unui precipitat alb-brînzos, prin tratarea unei soluții apoase de $AgNO_3$ cu o soluție de HCl sau cu o soluție a unei cloruri metalice. Dintre celelalte metode de obținere a clorurii de argint menționăm: combinarea directă a argintului cu clorul gazos la temperatură ridicată; acțiunea acidului clorhidric gazos asupra argintului metalic, încălzit între 500 și 800°C, în prezența unei mase de contact; acțiunea apei de clor asupra argintului metalic; acțiunea unei soluții apoase de acid clorhidric asupra argintului, în prezența aerului sau a unui agent oxidant. Pentru a obține clorura de argint pură, folosită în scopuri fotografice, se trece, în condiții anhidre, un curent de clor printr-un tub de sticlă, peste azotat de argint (I) topit. Reacția are loc cu degajare de oxizi de azot.

Clorura de argint (I) albă devine prin topire galbenă-portocalie, iar la solidificare își mărește mult volumul. Toate halogenurile de argint (I) își schimbă culoarea la încălzire.

Clorura de argint (I) este practic insolubilă în apă și în acizii minerali diluați. În HCl diluat este și mai insolubilă decît în apă din cauza efectului ionului comun. În soluții concentrate de HCl sau în soluții de cloruri alcaline este mai solubilă decît în apă, din cauza formării ionilor complecși $[AgCl_2]^-$, $[AgCl_3]^{2-}$ și $[AgCl_4]^{3-}$. Solubilitatea crește cu creșterea concentrației ionilor Cl^-, fără a depăși limita de maximum 1 g AgCl la un litru de soluție. Clorura de argint, precum și halogenurile AgBr, AgI și pseudohalogenurile AgCN, AgSCN, sînt sensibil solubile în HNO_3 conc. fierbinte, cu formare de săruri duble: $AgNO_3 \cdot AgX (X{=}Cl, Br, I)$; $2AgNO_3 \cdot AgI$; $2AgNO_3 \cdot AgCN$; $2AgNO_3 \cdot AgSCN$. În H_2SO_4 conc. fierbinte se dizolvă, în mică măsură, cu formare de sulfat de argint, Ag_2SO_4. Prezintă o anumită solubilitate în soluții concentrate de $AgNO_3$, cu formarea speciilor $[Ag_2Cl]^+$ și $[Ag_3Cl]^{2+}$, ceea ce confirmă caracterul de electrolit slab al clorurii de argint.

Clorura de argint (I) se dizolvă în soluții apoase de amoniac, cu formarea ionului complex $[Ag(NH_3)_2]^+$. Solubilitatea crește cu creșterea concentrației în amoniac. Clorura de argint uscată absoarbe amoniacul și formează compușii: $AgCl \cdot NH_3$; $2AgCl \cdot 3NH_3$ și $AgCl \cdot 3NH_3$.

Clorura de argint (I) se dizolvă ușor în soluții de cianuri alcaline, precum și în soluții de tiosulfat de sodiu, cu formare de complecși:

$$AgCl + 2KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2] + KCl$$

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

Pe cea din urmă reacție se bazează întrebuințarea soluției de tiosulfat de sodiu în tehnica fotografică ca agent de fixare, pentru a dizolva halogenura de argint rămasă după developare.

Clorura de argint (I) este foarte stabilă la întuneric, dar sub acțiunea luminii se descompune cu punere în libertate de clor și separare de argint metalic fin divizat, de culoare neagră:

$$2AgCl \xrightarrow{h\nu} 2Ag + Cl_2$$

La început se colorează în violet, apoi în verde cenușiu și la urmă în negru. Pe reacția de fotoliză se bazează întrebuințarea clorurii de argint la confecționarea filmelor și a plăcilor fotografice, precum și a hîrtiei fotografice. Diferiți agenți reducători organici au proprietatea de a reduce numai acele particule de AgCl de pe filmul sau placa fotografică, care conțin germeni de cristalizare de argint metalic, provenit în urma expunerii la lumină. Un astfel de agent reducător este, de exemplu, hidrochinona a cărui sare de potasiu reacționează cu AgCl după ecuația:

$$2AgCl + C_6H_4(OK)_2 \longrightarrow 2Ag + 2KCl + C_6H_4O_2$$

Pe această reacție se bazează developarea fotografică.

Clorura de argint (I) nu este redusă de hidrogen numai la temperatură ridicată, iar carbonul nu o reduce decît în condiții speciale. Este ușor redusă de metalele active (Mg, Al, Zn, Cu, Fe, Pb etc.).

Clorura de argint se întrebuințează în primul rînd în tehnica fotografică. Clorura de argint polizată se folosește pentru a confecționa lentile, geamuri și plăci, care transmit razele infraroșii. Este folosită și la confecționarea ecranelor de radar, precum și pentru alte scopuri.

Bromura de argint (I), AgBr, se poate obține prin combinarea directă a elementelor, în absența luminii. De obicei se prepară prin precipitarea, la întuneric, a unei soluții de azotat de argint cu o soluție de acid bromhidric sau de bromură alcalină. Alte metode de preparare sînt analoage cu cele menționate pentru obținerea clorurii de argint, de a cărei proprietăți se apropie foarte mult.

Bromura de argint este și mai insolubilă în apă decît clorura (v. tabelul 8.5). Solubilitatea în diferiți reactivi este similară cu cea a clorurii de argint. În soluții concentrate de acid bromhidric sau de bromuri alcaline se dizolvă cu formarea speciilor complexe $[AgBr_2]^-$, $[AgBr_3]^{2-}$.

Dintre toate halogenurile de argint, este cea mai sensibilă la acțiunea luminii, descompunîndu-se în brom elementar și argint metalic. Din această cauză se întrebuințează, mai mult decît AgCl, la prepararea peliculelor fotografice, care conțin o dispersie coloidală de AgBr (sau AgCl) în gelatină.

Bromura de argint este cu greu redusă de hidrogen la cald, din cauza reversibilității reacției:

$$2AgBr + H_2 \rightleftharpoons 2Ag + 2HBr$$

Ca și clorura de argint, AgBr este ușor redusă de metalele active. Prin topire cu carbonat de sodiu, la temperatură ridicată, este, de asemenea, redusă la argint metalic:

$$2AgBr + Na_2CO_3 \longrightarrow 2Ag + 2NaBr + CO_2 + 1/2O_2$$

Iodura de argint (I), AgI, se poate obţine prin combinarea directă, la 600°C, a vaporilor de iod cu argintul metalic; din acţiunea iodului asupra sărurilor de argint, în mediu apos sau neapos; din acţiunea acidului iodhidric asupra argintului metalic. Metoda obişnuită de preparare constă în precipitarea unei soluţii de azotat de argint cu o soluţie de acid iodhidric sau de iodură alcalină. În toate cazurile, operaţiile trebuiesc efectuate la întuneric.

Iodura de argint, precipitată din soluţia apoasă a unei sări de argint cu o soluţie de iodură alcalină, de concentraţie medie, este de culoare galben-pală şi reprezintă un amestec de două modificaţii: o *modificaţie* cubică, cu feţe centrate, cu structură *de tipul blendei*, γ—AgI, şi o *modificaţie* hexagonală, cu structură *de tipul wurtzitei*, β—AgI. Dacă precipitarea iodurii de argint se face în prezenţa unui exces de ioni Ag^+, precipitatul este mai bogat în γ—AgI, iar în prezenţa unui exces de ioni I^- este mai bogat în β—AgI. Prin fărîmiţarea precipitatului are loc o transformare substanţială, dar nu completă a β-AgI în γ—AgI. Prin încălzire, γ—AgI se transformă în β—AgI.

În condiţii normale, β—AgI este considerată faza stabilă, iar γ—AgI cea metastabilă. Dovadă în acest sens este faptul că mineralul natural, numit *iodargirit*, este β—AgI, pe cînd mineralul numit *miersit*, care corespunde la γ—AgI, este întotdeauna stabilizat prin intercalarea în reţea a atomilor de cupru.

Faza β—AgI, încălzită la 147°C trece într-o altă modificaţie, de culoare galbenă intensă, strălucitoare, α—AgI, stabilă la temperatură ridicată, cu o structură cubică centrată intern. Transformarea $\beta \rightleftharpoons \alpha$ este reversibilă. Tranziţiile între diferitele modificaţii ale iodurii de argint sînt:

$$\underset{\text{cubică cu feţe centrate}}{\gamma\text{—AgI}} \xrightarrow{137°C} \underset{\text{hexagonală}}{\beta\text{—AgI}} \xrightarrow{146C°} \underset{\text{cubică centrată intern}}{\alpha\text{—AgI}}$$

Tranziţia β—AgI ⟶ α—AgI este însoţită de o considerabilă contracţie de volum, densitatea crescînd de la 5,865 la 6,009 g/cm³. Prin răcirea modificaţiei α, cînd are loc transformarea inversă (α—AgI ⟶ β—AgI), se produce aşa o mărire de volum, încît vasul de sticlă sau de porţelan, care conţine substanţa, se sfărîmă.

În *modificaţia* α vîrfurile şi centrul cubului elementar sînt ocupate de ionii I^-, pe cînd cationii Ag^+ sînt împrăştiaţi, la întîmplare, în golurile reţelei, între care se mişcă liberi. Distanţa Ag ⟷ I este 2,80 Å la γ—AgI; 2,78 Å la β—AgI (la temperatura camerei), iar la α—AgI această distanţă variază, la 146°C, între 2,52 şi 2,86 Å.

Modificaţia α—AgI este un conductor cationic 100%, cu o conductivitate ionică surprinzător de mare: 1.30 mho la 146°C, pe cînd la aceeaşi temperatură β—AgI are conductivitatea $3{,}40 \cdot 10^{-4}$ mho. Această comportare a fost explicată pe baza modelului structural, elaborat de *Strock*, conform căruia ionii Ag^+ nu sînt menţinuţi în poziţii fixe în reţeaua rigidă de iod, ci se mişcă printre ionii I^-, uşor deformabili. Reţeaua de iod îşi păstrează rigiditatea pînă la punctul de topire (557°C). La punctul de tranziţie, 146°C, ionii I^-, care în

β—AgI formează o rețea compactă, fiecare avînd doisprezece vecinii echidistanți, iar ionii Ag^+ ocupă poziții fixe în golurile tetraedrice ale acestei rețele, se rearanjează brusc pentru a forma o nouă rețea stabilă, în care numărul de coordinație a iodului scade la opt. În noua rețea, ionii Ag^+ formează ceea ce se numește *un fluid interstițial*, fiind liberi să se miște prin rețeaua rigidă a ionilor I^-, ca și cum ar fi într-un sistem lichid.

Existența unei dezordini în repartiția anumitor specii de ioni din rețea, nu este unica condiție necesară pentru ca o substanță, în stare solidă să prezinte conductibilitate de tip ionic. O astfel de conductibilitate, deși într-o măsură mult mai mică, se întîlnește și la AgBr, AgCl, a căror ioni au poziții fixe în rețea. În acest caz fenomenul este datorat unor defecte de rețea, care permite ionilor de a-și schimba locul. De altfel, chiar în cazul α—AgI, modelul structural a lui *Strock* nu explică intensitatea liniilor din spectrul de raze X și nici comportarea anormală a capacității calorice. Acestea pot fi interpretate admițînd existența unor defecte de rețea și în α—AgI.

În cristalele ionice stoechiometrice pot să se ivească, din cauze termice, două tipuri de defecte: *defecte Frenkel* și *defecte Schottky*. *Defectele Frenckel* se produc datorită deplasării unui ion din poziția sa normală într-o poziție interstițială (fig. 8.18), lăsînd astfel vacant un nod al rețelei, fără ca stoechiometria și neutralitatea electrică să fie perturbate. Se deplasează ionii cu volumul cel mai mic. *Defectul Schottky* (fig. 8.19) este datorat deplasării unui cation și a unui anion la suprafața cristalului; și în acest caz stoechiometria și neutralitatea este menținută. Aceste două tipuri de defecte de rețea explică fenomenul de conductibilitate electrică a unor cristale ionice și a semiconductorilor și existența unor centre colorate sau fluorescente în solidele ce conțin mici cantități de impurități.

În afară de cele trei modificații polimorfe menționate, AgI mai prezintă cîteva modificații, care s-au putut pune în evidență numai la presiuni ridicate.

Iodura este halogenura de argint cea mai puțin solubilă în apă. Spre deosebire de AgCl și AgBr, este extrem de puțin solubilă în soluții concentrate de amoniac. Se dizolvă însă, la fel cu AgCl și AgBr, în soluții de cianuri alcaline sau de tiosulfat de sodiu, cu formare de complecși. În soluții concentrate de acid iodhidric sau de ioduri alcaline se dizolvă cu formare de iodocomplecși; determinările fizico-chimice au arătat formarea speciilor $[AgI_2]^-$; $[AgI_3]^{2-}$,

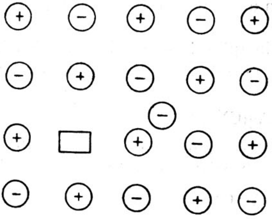


Fig. 8.18. Defecte Frenkel.

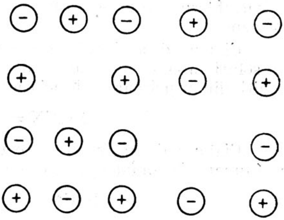


Fig. 8.19. Defecte Schottky.

$[AgI_4]^{3-}$ precum şi a ionilor polinucleari $[Ag_2I_3]^-$, $[Ag_2I_6]^{4-}$ şi $[Ag_3I_8]^{5-}$. Se dizolvă şi în soluţii concentrate de cloruri sau bromuri alcaline, cu formarea halogenocomplecşilor micşti $[AgCl_2I]^{2-}$, respectiv $[AgBr_2I]^{2-}$. În soluţii ce conţin NaBr şi NaI se pot forma anionii $[AgBrI_2]^{2-}$ sau $[AgBrI_3]^{3-}$. Iodura de argint prezintă o anumită solubilitate în soluţiile cu un mare exces de ioni Ag^+ datorită formării cationilor complecşi: $[Ag_2I]^+$ şi $[Ag_3I]^{2+}$.

Iodura de argint este foarte stabilă la încălzire: cercetările termogravimetrice nu au arătat nici o pierdere în greutate prin încălzire în aer pînă la 900°C. La presiune coborîtă (2.10^{-6} tori) se descompune la 750°C în elemente.

Iodura de argint perfect pură şi uscată nu este descompusă de lumina difuză a zilei şi poate fi iradiată timp de săptămîni cu lumină ultravioletă, fără să-şi schimbe culoarea. Monocristalele nu se modifică nici cînd sînt expuse direct acţiunii luminii solare în timpul verii. De îndată ce conţine substanţe străine, sau prezintă o mică abatere de la formula stoechiometrică, se modifică comportarea faţă de acţiunea radiaţiilor. Preparatele obţinute în prezenţa unui exces de ioni Ag^+(γ—AgI) sînt fotosensibile. Sensibilitatea fotochimică pare să crească cu creşterea concentraţiei în ioni Ag^+. Preparatele obţinute în prezenţa unui exces de ioni I^- (β—AgI) sînt foarte stabile la acţiunea radiaţiilor cuprinse în domeniul vizibil.

Metalele active (Zn, Fe etc.) reduc AgI în mediu de acid sulfuric diluat la argint metalic, dar reacţia decurge mai greu decît în cazul clorurii sau a bromurii de argint.

Iodura de argint uscată absoarbe amoniacul şi formează, în funcţie de presiune, următorii produşi de adiţie: $2AgI \cdot NH_3$; $AgI \cdot NH_3$; $2AgI \cdot 3NH_3$; $AgI \cdot 3NH_3$. Stabilitatea amoniacaţilor scade de la AgCl la AgI.

Cianura de argint (I), AgCN, prezintă proprietăţi asemănătoare cu cele ale halogenurilor de argint. Se obţine, sub forma unui precipitat alb brînzos, lăsînd să acţioneze asupra unei soluţii de azotat de argint o cantitate de cianură alcalină ceva mai mică decît cea stoechiometrică:

$$AgNO_3 + NaCN \longrightarrow AgCN + NaNO_3$$

Cianura de argint apare sub două modificaţii: una stabilă la presiunea normală şi alta stabilă numai la presiuni mari. Modificaţia stabilă la presiunea normală este hexagonal-romboedrică, alcătuită din lanţuri infinite (v. 8.2.5.), în care fiecare atom de argint se leagă de un atom de carbon şi de un atom de azot.

Cianura de argint (I) este greu solubilă în apă şi în acizi minerali diluaţi. În soluţie apoasă nu apar ionii Ag^+ şi CN^-, ci ioni Ag^+ şi $[Ag(CN)_2]^-$, proveniţi din următoarea disociaţie:

$$2AgCN \rightleftharpoons Ag^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

Cianura de argint (I) este uşor solubilă în soluţii de cianuri alcaline, cu formare de complecşi, care se află în stare disociată în soluţie:

$$AgCN + KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2]$$

$$K[Ag(CN)_2] \longrightarrow K^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

Ionul dicianoargentat $[Ag(CN)_2]^-$ are o structură liniară (NC—Ag—CN) şi este foarte stabil. Prin evaporarea pe baia de apă a unei soluţii de cianură de argint în acid cianhidric lichid şi uscare ulterioară la 100°C, se obţin cristale aciculare ale acidului dicianoargentic, $H[Ag(CN)_2]$. În prezenţa unui exces de ioni CN^- se formează şi speciile $[Ag(CN)_3]^{2-}$; $[Ag(CN)_4]^{3-}$. În topitură s-a identificat şi cationul complex $[Ag_2CN]^+$.

În soluţiile apoase, care conţin ioni Ag^+, CN^- şi $S_2O_3^{2-}$, se formează ionii complecşi micşti: $[Ag(CN)_3S_2O_3]^{4-}$; $[Ag(CN)_2(S_2O_3)_2]^{5-}$ şi $[AgCN(S_2O_3)_2]^{4-}$, care au fost puşi în evidenţă pe cale potenţiometrică.

Soluţiile de cianuri complexe, $Na[Ag(CN)_2]$ şi $K[Ag(CN)_2]$ se întrebuinţează la argintarea, pe cale galvanică, a diferitelor obiecte confecţionate din metale mai active. Din aceste soluţii, sub acţiunea unui potenţial electric suficient de ridicat, se depune pe catod, într-o formă compactă şi foarte aderentă, argintul metalic, provenit prin disociaţia anionului complex:

$$[Ag(CN)_2]^- \longrightarrow Ag^+ + 2CN^-$$

Tiocianatul de argint (I), AgSCN, se poate obţine uşor prin precipitarea unei soluţii de tiocianat alcalin sau de amoniu cu o soluţie de azotat de argint:

$$KSCN + AgNO_3 \longrightarrow AgSCN + KNO_3$$

Dacă operaţia se efectuează invers, se adaugă soluţia de tiocianat la soluţia de azotat de argint, trebuiesc luate precauţii, întrucît AgSCN se dizolvă uşor în exces de tiocianat alcalin.

Tiocianatul de argint, proaspăt preparat, este un precipitat alb brînzos, asemănător ca aspect cu AgCl şi cu AgCN. Cristalele de tiocianat de argint sînt monocline, alcătuite din lanţuri infinite de unităţi AgSCN, aranjate în zig-zag (fig. 8.20). Fiecare atom de argint se leagă covalent de un atom de sulf a unei grupe SCN şi tot covalent se leagă de un atom de azot al unei grupe SCN învecinate. Distanţa Ag $\longleftrightarrow$ S (2,997 Å) dintre două lanţuri pledează pentru o interacţie puternică între Ag şi S. Structura a fost confirmată de *Tramer* pe baza spectrelor IR.

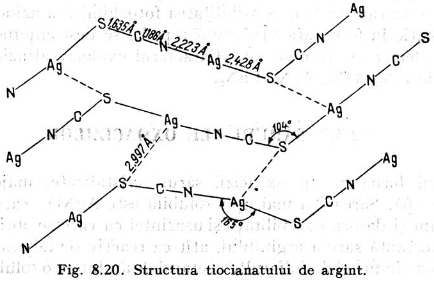


Fig. 8.20. Structura tiocianatului de argint.

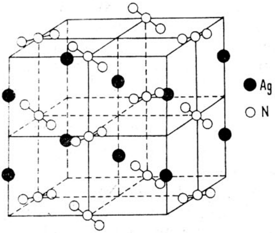


Fig. 8.21. Structura rețelei azidei de argint, AgN_3.

Tiocianatul de argint este practic insolubil în apă și în acizi minerali diluați. Se dizolvă ușor în soluții de tiocianați alcalini, cu formare de săruri complexe. Din sistemul AgSCN—KSCN—H_2O, s-au putut obține în stare cristalizată, în funcție de concentrația și temperatură, următoarele săruri complexe: $K[Ag(SCN)_2]$; $K_2[Ag(SCN)_3]$ și $K_3[Ag(SCN)_4]$. Tendința ionului SCN^- de a forma complecși cu argintul este mai accentuată decît a ionilor Cl^- și Br^-, dar mai slabă decît a ionilor I^- și CN^-.

Azida de argint (I), AgN_3, se separă, sub forma unui precipitat de culoare albă, prin amestecarea unei soluții de azotat de argint cu o soluție diluată de acid hidrazoic, HN_3. Reacția este cantitativă și extrem de sensibilă. Dacă se amestecă o soluție saturată de azotat de argint cu o soluție apoasă de sulfat de hidrazină, se separă AgN_3, sub formă de mici cristale aciculare.

Cristalele de azidă de argint (I) aparțin sistemului rombic. Rețeaua cristalină (v. fig. 8.21) constă din ioni Ag^+ și N_3^-, și trebuie privită ca o rețea deformată a rețelei KN_3. Grupele N_3 sînt liniare, fapt care s-a confirmat prin spectrele IR, și aranjate paralel în planele ocupate alternativ de ioni Ag^+ și N_3^-. Fiecare ion Ag^+ se află în mijlocul dintre două tetraedre N_3^-, diferit deformate. Un ion de un anumit fel este înconjurat de opt ioni de celălalt fel.

Azida de argint (I) este practic insolubilă în apă și în acizi minerali diluați. Se dizolvă în acizi minerali concentrați. Solubilitatea azidei de argint (I) în soluții apoase de amoniac se plasează între solubilitatea bromurei de argint (I) și ce a a iodurii de argint (I). Azida de argint se dizolvă în soluții apoase ce conțin ionul N_3^- cu formare de ioni complecși, de formulă generală $[Ag(N_3)_n]^{1-n}$ unde $n = 2, 3, 4$.

Azida de argint (I) se descompune, la temperatura camerei, sub acțiunea luminii, cu degajare de azot și separare de argint metalic; la iradiere îndelungată reacția este cantitativă. Sensibilitatea fotochimică a azidei de argint își găsește aplicație în fotografie. Încălzită repede, se descompune la 300°C, cu explozie, în elementele componente. Caracterul exploziv al azidelor metalice crește în seria KN_3, TlN_3, AgN_3, CuN_3.

8.2.5.7. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Argintul formează cu oxoacizii săruri cristalizate, majoritatea fiind insolubile în apă. Sarea cea mai ușor solubilă este $AgNO_3$, care, din această cauză, precum și datorită stabilității și ușurinței cu care se obține, reprezintă cea mai importantă sare a argintului, atît ca reactiv de laborator, cît și din punct de vedere industrial. Sulfatul și acetatul de argint au o solubilitate relativ

mică, iar sărurile de argint ale celorlaltți oxoacizi sînt insolubile sau foarte puțin solubile în apă și sînt colorate:

	$AgNO_3$	Ag_2SO_4	CH_3COOAg	Ag_2CO_3	$AgNO_2$	Ag_3PO_4	Ag_3AsO_3	Ag_3AsO_4	Ag_2CrO_4
Culoare	*incolor*	*incolor*	*incolor*	*alb-gălbui*	*galben-pal*	*galben*	*galben*	*brun*	*roșu*
Solubilitatea în moli/l, la 25°C	13	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$

Sărurile insolubile de argint se obțin, în mod obișnuit, prin precipitarea ionilor Ag^+ dintr-o soluție de azotat de argint cu oxoanionul respectiv.

Azotatul de argint (I), $AgNO_3$, este cunoscut din timpul alchimiștilor, care-l preparau, la fel cum se prepară și azi, prin dizolvarea argintului în acid azotic și separarea sării din soluție prin cristalizare. Dacă argintul de la care se pleacă conține impurități, cum ar fi cuprul, pentru a obține substanța pură, după dizolvare în acid azotic, se precipită argintul sub formă de AgCl, prin adăugare de clorură de sodiu. Clorura de argint se reduce apoi fie cu zinc și acid sulfuric diluat, fie prin fierbere cu o soluție alcalină de glucoză sau de formaldehidă; se separă argint metalic pur, care se redisolvă în acid azotic. Un alt procedeu de purificare constă în recristalizarea fracționată a azotatului de argint dintr-o soluție de acid azotic. Metoda se bazează pe faptul că azotatul de argint este mult mai puțin solubil în soluție de acid azotic concentrat decît în soluție diluată. Dacă la o soluție apoasă, saturată, de azotat de argint se adaugă un volum egal de acid azotic concentrat cristalizează o parte din azotatul de argint într-o stare de mare puritate. Azotatul de argint se poate purifica și prin topire zonală.

Se cunosc două modificații ale azotatului de argint: o modificație rombică, stabilă la temperatura obișnuită și la presiunea normală, și o modificație romboedrică, care se obține din prima prin încălzire la 159°, 4C. Ambele modificații sînt incolore. La presiunea normală azotatul de argint topește la 209°,8C În azotatul de argint solid legătura dintre argint și grupa NO_3 are un caracter polar de 26%, după cum s-a calculat din refracția molară. Cationul Ag^+, avînd o acțiune polarizantă mare, influențează caracterul legăturii. Din date spectroscopice în UV rezultă că în stare de vapori se află molecule nedisociate $AgNO_3$. În stare topită, spectrul Raman arată că $AgNO_3$ este total disociat în ioni.

Azotatul de argint se dizolvă în apă fără hidroliză și solubilitatea crește mult cu creșterea temperaturii:

Temperatura, °C	0	20	50	80	100
Solubilitatea în g/100 g H_2O	115	222	455	669	952

Azotatul de argint este stabil la aer, în special în lipsa luminii, pînă la 300°C. Peste această temperatură se descompune în $AgNO_2$ și O_2, iar la 444°C se descompune complet și $AgNO_2$ în Ag, N_2, O_2 și oxizi de azot.
Sub acțiunea luminii, azotatul de argint solid nu se descompune. Nici soluțiile apoase de azotat de argint nu sînt sensibile la acțiunea luminii vizibile sau ultraviolete, atît timp cît nu conțin impurități organice.

Soluțiile de azotat de argint, ca și soluțiile celorlalte săruri solubile de argint, dau, cu diferiți reactivi, reacții caracteristice ionului Ag^+: reacții de reducere, reacții de precipitare și reacții cu formare de complecși. Multe substanțe organice reduc azotatul de argint, cu separare de argint metalic. Dacă reducerea se face în mediu amioniacal, argintul se depune pe pereții de sticlă a vasului de reacție sub formă de oglindă strălucitoare. La fabricarea oglinzilor se întrebuințează, în general, ca agent reducător, acidul tartric sau aldehida formică. Reacția decurge după următoarea ecuație:

$$2AgNO_3 + HCHO + 3NH_4OH \longrightarrow 2Ag + 2NH_4NO_3 + HCOONH_4 + 2H_2O$$

Cu ajutorul ultramicroscopului, s-a constatat că oglinda de argint nu constă din mici cristale de metal, ci din micele, cu aspect amorf.

Din soluțiile de azotat de argint, hidrogenul sub presiune, sau la cald, deplasează argintul:

$$2Ag^+ + H_2 \longrightarrow 2Ag + 2H^+$$

Argintul este ușor înlocuit dintr-o soluție de azotat de argint și cu ajutorul metalelor mai active.

Azotatul de argint are proprietatea de a coagula proteinele și, ca atare, distruge țesuturile. Din această cauză se întrebuințează în medicină pentru cauterizări, fiind denumit și piatra iadului (lapis infernalis). Mari cantități de azotat de argint servesc la prepararea emulsiilor fotografice. Cantități importante se întrebuințează la obținerea unor catalizatori de oxidare, de exemplu pentru oxidarea etilenei la oxid de etilenă. Azotatul de argint se mai folosește la prepararea altor compuși ai argintului. În chimia analitică servește pentru recunoașterea anionilor.

Azotatul de argint (II), $Ag(NO_3)_2$, nu s-a putut obține pînă în prezent. În anul 1966 s-a reușit să se izoleze, pentru prima oară, de către *E. Bogdan* și *I. Berdan*, o sare acidă a azotatului de argint, corespunzînd formulei $[Ag(H_2O)_6](NO_3)_2 \cdot 3HNO_3$, precum și compusul $3AgO \cdot 2AgNO_3$, de culoare albă, solubil în apă.

Soluții azotice, care conțin Ag (II), se cunosc de multă vreme și se formează prin acțiunea ozonului asupra unei soluții de azotat de argint în apă acidulată cu acid azotic, sau prin dizolvarea oxidului AgO într-o soluție apoasă de acid azotic. În soluțiile apoase, cu o anumită concentrație în ioni NO_3^- ($4,8 \cdot 10^{-2}$ pînă la 2,4 moli/l), AgO dă naștere la nitratocomplecși; în proporția cea mai mare se formează ionul $[AgNO_3]^+$.

Prin electroliza unei soluții apoase de azotat de argint 1,5 molare, cu electrozi de platină, se formează la catod compusul $Ag_7O_8NO_3$, care se prezintă în cristale octaedrice strălucitoare, de culoarea oțelului. Procesul global al electrolizei poate fi redat prin următoarea schemă:

$$17Ag^+ + NO_3^- + 8H_2O \longrightarrow Ag_7O_8NO_3 + 10Ag + 16H^+$$

Același compus se poate obține din acțiunea ozonului sau a fluorului asupra unei soluții de azotat de argint. Este slab paramagnetic. Cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate, care conțin două tipuri de ioni de argint, diferit coordinați. După I. *Naray-Szabo*, această combinație ar reprezenta o fază a compusu-

lui Ag_2O_3, stabilizat prin ionul NO_3^-, și ar putea fi redată prin formula $Ag_5^{III}Ag_2O_8NO_3$ deci fără Ag(II). După alți autori *(M. B. Robin* și *L. Nanis)*, compusul ar fi un clatrat, $Ag^+[Ag_2^{II}Ag_4^{III}O_8]NO_3^-$, alcătuit din rețele tridimensionale $[Ag_2^{II}Ag_4^{III}O_8]_n$, în care fiecare atom de argint (II și III) este înconjurat de patru atomi de oxigen, iar în golurile rețelei s-ar afla ioni Ag^+ și NO_3^-. I s-a atribuit și o structură de spinel, stabilizată prin adiția unei molecule de azotat de argint, de formulă $2(AgO \cdot Ag_2O_3) \cdot AgNO_3$. Compusul $Ag_7O_8NO_3$ este mai stabil decît compușii similari Ag_7O_8F și $Ag_7O_8ClO_4$. Prin încălzire începe să se descompună la 40°C, iar la 100°C descompunerea are loc cu violență.

Sulfatul de argint (I), Ag_2SO_4, se formează prin încălzirea sulfurii de argint (I) în curent de oxigen, la 600°C. Industrial se prepară prin dizolvarea argintului metalic în H_2SO_4 concentrat, fierbinte și precipitarea sării prin diluare cu apa. În laborator se poate obține prin acidularea unei soluții de azotat de argint (I) cu un exces de acid sulfuric și evaporarea soluției pînă la eliminarea completă a acidului azotic. Prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului de argint (I) în acid sulfuric se formează, de asemenea, Ag_2SO_4. Din cauza solubilității în apă, Ag_2SO_4 nu poate fi precipitat complet din soluție. Solubilitatea sulfatului de argint (I) în apă variază puțin cu temperatura:

Temperatura, °C	14,5	18	33	51,5	75	100
Solubilitatea în g/100 g H_2O	0,73	0,766	0,909	1,062	1,237	1,393

Sulfatul de argint (I) prezintă două modificații; modificația stabilă la temperatură obișnuită ($\beta-Ag_2SO_4$) formează cristale rombice incolore, care, la 427 ± 3°C și la presiunea normală se transformă într-o modificație hexagonală ($\alpha-Ag_2SO_4$), ce topește la 660°C.

Sulfatul de argint (I) este mai solubil în acid sulfuric decît în apă, cu atît mai solubil cu cît concentrația în acid este mai mare. Motivul este formarea sulfatului acid de argint (I), care este mai ușor solubil decît sulfatul neutru. Prin evaporarea unei soluții sulfurice de Ag_2SO_4 se separă cristale de $AgHSO_4$, care cu apa se retransformă în sulfat neutru și acid sulfuric.

Sulfatul de argint este stabil pînă la 1085°C; peste această temperatură se descompune conform ecuației:

$$Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag + SO_2 + O_2$$

Sulfatul de argint (I) solid absoarbe amoniacul gazos, uscat, și formează la temperatura camerei produsul de adiție $Ag_2SO_4 \cdot 2NH_3$, iar la −21°C se formează $Ag_2SO_4 \cdot 4NH_3$. Cu soluțiile amoniacale formează ammine complexe, $[AgNH_3]_2SO_4$; $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$.

Tiosulfatul de argint (I), $Ag_2S_2O_3$, se separă, sub formă de precipitat alb, greu solubil în apă, prin adăugarea unei soluții de tiosulfat de sodiu la o soluție de azotat de argint. Este puțin stabil; în mediu apos se descompune încet, cu separare de sulfură neagră de argint (I):

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2S + H_2SO_4$$

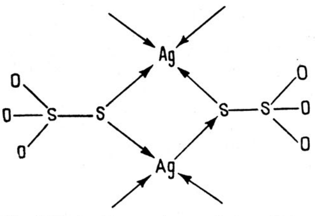


Fig. 8.22. Legătura prin punți de sulf în ionul complex $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Mult mai stabili sînt tiosulfatocomplecșii de argint (I), care se formează din acțiunea unui exces de soluție de tiosulfat de sodiu asupra unei soluții apoase ce conține ioni Ag^+. Compușii insolubili de Ag(I) se dizolvă în soluții de tiosulfat tot datorită formării tiosulfatoargentaților (I), ușor solubili în apă.

Tiosulfatoargentații prezintă un interes deosebit, întrucît stau la baza procesului de fixare în tehnica fotografică. Din această cauză au fost mult studiați. În funcție de temperatură și de concentrația ionilor Ag^+ și $S_2O_3^{2-}$ din soluție, se formează ioni complecși mononucleari, precum și ioni polinucleari. Cu privire la speciile de ioni polinucleari care se formează în soluție, diferitele cercetări fizico-chimice au dus la rezultate contradictorii. Sub formă de săruri alcaline sau alcalino-pămîntoase s-au izolat compuși, în a căror compoziție intră unul din următorii ioni mono- sau polinucleari: $[AgS_2O_3]^-$; $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$; $[Ag(S_2O_3)_3]^{5-}$; $[Ag(S_2O_3)_4]^{7-}$; $[Ag(S_2O_3)_5]^{9-}$; $[Ag_2(S_2O_3)_2]^{2-}$; $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$; $[Ag_2(S_2O_3)_4]^{6-}$; $[Ag_3(S_2O_3)_4]^{5-}$; $[Ag_4(S_2O_3)_3]^{2-}$; $[Ag_4(S_2O_3)_{11}]^{18-}$; $[Ag_6(S_2O_3)_8]^{10-}$ și $[Ag_8(S_2O_3)_7]^{6-}$. Multe săruri ale acestor anioni se separă cu apă de cristalizare.

Studiul spectrelor *IR*, efectuate de *I. Murgulescu*, *V. Sahini* și alți colaboratori, asupra unor tiosulfatocomplecși de argint (I), au dus la concluzia că în ionii $[AgS_2O_3]^-$ și $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ligandul $S_2O_3{}^{2-}$, deși ușor deformabil, își păstrează simetria C_{3V} și că argintul se leagă numai de sulful divalent. Studiul a fost confirmat și de *G. A. Newman*, în cazul ionului complex $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ și a stabilit, totodată, că argintul (I) se leagă prin punți de sulf, ca în figura 8.22.

Carbonatul de argint (I), Ag_2CO_3, se formează prin precipitarea, la rece și în absența luminii, a ionilor Ag^+ dintr-o soluție de $AgNO_3$ cu o soluție de carbonat alcalin neutru sau acid. Dacă precipitarea se face la fierbere, sau se întrebuințează soluții prea diluate, carbonatul de argint se impurifică cu Ag_2O, rezultat din următoarea reacție:

$$2Ag^+ + 2CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow Ag_2O + 2HCO_3^-$$

Un exces de carbonat alcalin favorizează, de asemenea, formarea oxidului de argint (I).

Carbonatul de argint (I) se prezintă în cristale de culoare albă-gălbuie, a căror formă și mărime depinde mult de condițiile de preparare. Tot în funcție de condițiile de preparare, se formează două tipuri de cristale, care diferă prin concentrația în defecte de rețea și, din această cauză, se comportă diferit la analiza termogravimetrică. Defectele pot proveni prin pătrunderea unor molecule de apă în rețeaua carbonatului de argint (I), avînd drept efect înlocuirea a doi ioni CO_3^{2-} cu un ion OH^- și un ion HCO_3^-. În urma acestei înlocuiri, din motive de neutralitate electrică, rămîn două noduri libere (v. fig. 8.23), care au fost ocupate inițial de ioni Ag^+.

Carbonatul de argint (I) se descompune sub acţiunea luminii; chiar sub acţiunea luminii albe difuze. Fotosensibilitatea carbonatului depinde mult de condiţiile în care a fost preparat.

Acetatul de argint (I), CH_3COOAg, cristalizează, prin răcirea unei soluţii de Ag_2CO_3 în acid acetic fierbinte, sub formă de ace incolore, transparente. Este ceva mai solubil în apă decît Ag_2SO_4, după cum se poate vedea din datele de mai jos:

Solubilitatea în grame de substanţă la 100 g H_2O:

Temperatura, °C	0	20	50	80	100
CH_3COOAg	0,72	1,04	1,64	2,51	—
Ag_2SO_4	0,573	0,796	1,060	1,30	1,393

8.2.5.8. COMBINAŢII COMPLEXE

Tendinţa argintului de a forma combinaţii complexe este deosebit de pregnantă pentru toate cele trei stări de oxidare ale acestui metal.

Argintul monovalent generează un mare număr de combinaţii complexe care au putut fi puse în evidenţă fie în soluţie, fie în stare solidă. Complecşii cu liganzii: NH_3, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, au fost menţionaţi cu ocazia descrierii combinaţiilor simple ale argintului (I).

Se remarcă o deosebită stabilitate a compuşilor pe care argintul (I) îi formează cu liganzi ce conţin atomi donori foarte variaţi: N, P, As, S, halogeni etc. Marea stabilitate a acestora se datorează acţiunii polarizante mari a ionului Ag^+ şi polarizabilităţii atomilor donori. Aşa se explică faptul că stabilitatea în seria halogenocomplecşilor de argint variază în ordinea $I > Br > Cl$. Compuşi cu liganzi ce conţin atom donor oxigen sînt mai puţin cunoscuţi, deşi în mediu puternic alcalin există ionul $[Ag(OH)_2]^-$.
Acesta este izomorf cu complexul corespunzător de cupru (II) şi are o structură plan-pătrată în trans.

În ultimii ani, *R. Odenthal şi R. Hoppe* (1970) au reuşit să obţină o serie de fluoruri complexe ale *argintului* (II): $K[AgF_3]$; $Rb[AgF_3)$; $K_2(AgF_4]$ şi $M^{II}[AgF_4]$, unde $M^{II} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}.

Complecşii argintului divalent au un moment magnetic $\mu = 1,75 - 2,2\ \mu_B$, în concordanţă cu configuraţia d^9, iar spectrele electronice concordă cu structura plan-pătrată. Excepţie fac 2,3+2,6-piridindicarboxilaţii, $Ag(C_7H_4NO_4)_2 \cdot H_2O$, care au o structură octaedrică foarte distorsionată.

Argintul trivalent formează relativ puţine *combinaţii complexe*. Fluorurile complexe $K[AgF_4]$ şi $Cs[AgF_4]$ au fost obţinute de *Klemm* (1954—1955) prin încălzire, într-un curent de fluor, a unui amestec stoechiometriec de halogenură de potasiu, respectiv de cesiu, şi halogenură sau azotat de argint. Sînt substanţe de culore galbenă, foarte sensibile la umezeală. Prin acţiunea fluorului asupra unui amestec de CsCl—KCl—$AgNO_3$, încălzit la 300°C, *R. Hoppe* (1966) a reuşit să obţină o combinaţie roşie-purpurie, de formulă $Cs_2K[AgF_6]$. După momentul magnetic ($\mu = 2,6\ \mu_B$) şi spectrul electronic, s-a dedus că în ionul $[AgF_6]^{3-}$, argintul (III) este hexacoordinat.

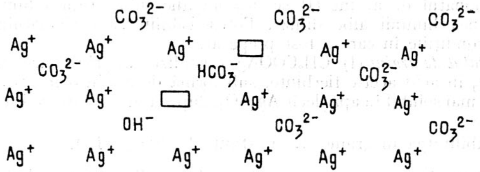


Fig. 8.23. Defecte de rețea în Ag_2CO_3.

Pentru liganzii monodentați speciile cele mai obișnuite sînt: AgL, AgL_2, AgL_3 și AgL_4, dintre care cea mai stabilă este specia cu structură liniară L—Ag—L. Agenții chelatizanți tind să formeze ioni complecși polinucleari. Numărul de coordinație al argintului (I) depinde mult de natura ligandului.

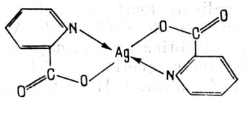
Argintul (I) formează atît anioni complecși cît și cationi complecși. Cationii complecși se formează cu liganzi neutri, cum avem în cazul speciilor $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[Agpy]^+$; $[Agpy_2]^+$, sau în prezența unui exces de ioni Ag^+, după schema:

$$AgX + nAg^+ \longrightarrow [Ag_{(n+1)}X)]^{n+}$$

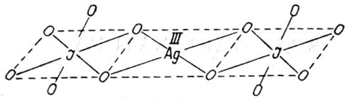
Cu dimetilfenilarsina și cu metildifenilarsina s-au obținut: $[Ag(Me_2PhAs)_2]X$, $[Ag(MePh_2As)_2]X$, unde X=Cl^-, Br^-, I^- sau NO_3^-. Cu fosfinele terțiare s-au obținut compuși de tipul $[AgL_2]X$; $[AgL_3]X$ și $[AgL_4]ClO_4$. Nu se știe dacă, în combinațiile complexe în care atomii donori sînt P, S, As, legăturile π au o contribuție importantă, sau dacă marea stabilitate a acestora nu trebuie atribuită tot numai fenomenului de polarizare.

Argintul divalent formează un singur compus binar bine definit, AgF_2, dar se cunosc o serie de combinații complexe care se prepară, de obicei, prin oxidarea ionului Ag^+ cu peroxodisulfat în soluție ce conține ligandul complexant sau prin oxidare anodică.

Cu liganzi neutri se formează specii cationice tetracoordonate, cum sînt: $[Agpy_4]^{2+}$, $[Agdipy_2]^{2+}$, $[Ago\text{-}phen_2]^{2+}$, de culoare galbenă pînă la roșu, care s-au izolat sub formă de săruri ale anionilor nereducători NO_3^-, ClO_4^-, ClO_3^-, HSO_4^-, $S_2O_8^{2-}$. Cu anioni chelatizanți se formează specii neutre, cum este, de exemplu, bis (picolinatul) de Ag (II), cu următoarea formulă:



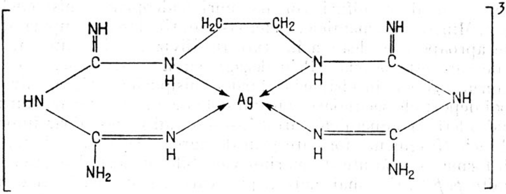
Complecşii de argint (III) care se obţin cel mai uşor sînt periodato- şi teluratocomplecşii. Se prepară prin oxidarea anodică sau cu peroxodisulfat a ionilor Ag^+, în mediu alcalin, în prezenţa ionului periodat, respectiv telurat. Periodatocomplecşii, de formulă generală $M^I_7[Ag(IO_6)_2] \cdot nH_2O$, în care M^I = Na, K, H, iar n = O —18, formează cristale monocline, diamagnetice. Argintul (III) se află în centrul unei configuraţii plan-pătrate (dsp^2):



O configuraţie analoagă s-a atribuit şi teluratocomplecşilor corespunzînd formulelor $Na_7H_2[Ag(TeO_6)_2] \cdot nH_2O$ (n = 14; 12) şi $Na_6H_3[Ag(TeO_6)_2] \cdot$ $\cdot$ 18 H_2O.

Dintre periodato- şi teluratocomplecşi cei mai reprezentativi sînt: $K_6H[Ag(IO_6)_2] \cdot 10H_2O$, solubil în apă, $Na_5KH[Ag(IO_6)_2] \cdot 16\,H_2O$ puţin solubil în apă şi $Na_6H_3[Ag(TeO_6)_2] \cdot 18H_2O$. Aceste specii sînt similare cu cele pe care le formează Cu(III). Diperiodotoargentatul (III) de argint (I), corespunzînd formulei $Ag_7[Ag(IO_6)_2]$ a fost obţinut de *R. Ripan şi C.Varhelyi* (1957), precum şi compuşii $Ca_3H[Ag(IO_6)_2]$ şi $Ba_3H[Ag(IO_6)_2]$. Prezintă interes întrucît, diferit de periodato- şi teluratocomplecşii de Ag(III) cunoscuţi înainte, aceştia conţin în sfera externă a complexului alţi cationi decît cei ai metalelor alcaline şi au o bună stabilitate termică (pînă la 200°C).

Un cation complex, de o remarcabilă stabilitate, este cel pe care îl formează Ag (III) cu etilendibiguanidina:



S-au obţinut săruri ale acestui cation cu SO_4^{2-}, NO_3^- şi ClO_4^-.

8.3. AURUL

Istoric. Aurul, găsindu-se liber în natură, a fost cunoscut, ca şi cuprul şi argintul, din cele mai vechi timpuri. În scrierile lui *Homer* sînt menţionate toate aceste trei metale. Aurul este, poate, cel dintîi metal prelucrat de mîna omului pentru confecţionarea obiectelor de podoabă. Fenicienii posedau în

insula Thasos instalații pentru extragerea aurului prin spălare. Primele descoperiri de mari cantități de aur au fost făcute de conchistadorii continentului american.

Denumirea (și simbolul aurului) derivă de la cuvîntul latin *aurum*, care înseamnă răsărit strălucitor; este legată deci de aspectul caracteristic al acestui metal.

8.3.1. STARE NATURALĂ

Aurul apare în natură numai sub două forme: în primul rînd în stare nativă, datorită caracterului de metal nobil pe care îl are, iar în al doilea rînd, și mai puțin frecvent, sub formă de telurură de aur sau de telururi polimetalice. Conținutul în aur al litosferei reprezintă 5.10^{-7} % în greutate.

Sub formă de aur pur se întîlnește foarte rar. Așa numitul aur nativ este aproape întotdeauna aliat cu argintul; conținutul în argint variază de la 0,1 pînă la 50%, și chiar mai mult. Mineralul numit *electrum* conține între 30 și 50% Ag, și urme neînsemnate de cupru și fier. Proprietățile acestui mineral sînt intermediare între cele ale aurului și ale argintului. Culoarea variază în funcție de conținutul în argint, de la galben-deschis pînă la alb-argintiu. Uneori, alături de argint, mai rareori în locul argintului, apar în aurul nativ și alte metale, cum sînt: cuprul (aurul cuprifer ce poate conține pînă la 20%Cu), bismutul (aurul bismutifer, ce conține pînă la 4% Bi), mercurul, plumbul, paladiul (aurul paladifer, ce conține între 5 și 11% Pd), platina, rodiul.

Aurul nativ apare în filoanele aurifere ca însoțitor al cuarțului, al piritei, precum și al altor sulfuri sau arseniuri (calcopirită, mispichel, galenă, blendă etc.). Minereurile metalelor neferoase conțin deseori impurități de aur. Se găsește aproape întotdeauna în stare fin divizată, diseminat în roca sau minereul de care este asociat. Prin dezagregarea acestor roci sau minereuri primare, aurul a trecut în nisipurile rîurilor (nisipurile aurifere) din care s-au format apoi depozitele secundare, zăcămintele de aur aluvionar. Aurul aluvionar nu mai aderă la mineralele care-l însoțesc, aflîndu-se doar împrăștiat în masa de brecie (fragmente formate prin dezagregarea rocilor și cimentate cu silice) sub formă de grăunțe de mărimi variabile, uneori alcătuind și bucăți, mari, numite *pepite*. Cea mai mare pepită care a fost găsită pînă în prezent cîntărește 350 kg. Urme de aur s-au găsit și în apa mărilor și a oceanelor, atît sub formă de particule extrem de fine, fixate pe corpusculele minerale sau organice, cît și sub forma ionului $[AuCl_4]^-$.

Cei mai importanți compuși naturali ai aurului sînt trecuți în tabelul 8.5. Uneori apar și compuși ai aurului cu seleniul. Toți aceștia conțin întotdeauna și mici cantități de aur liber, fin divizat.

Cele mai mari zăcăminte de aur din lume se află în Republica Sud-Africană, bazinul Zair, în Ghana, în Rhodesia, în S.U.A. (Alaska, California), în U.R.S.S. (Urali, Kazahstan, Siberia, în Australia. Țara noastră posedă importante zăcăminte de aur. Minereurile de aur sînt concentrate în două mari zone auroargentifere din Transilvania: (1) Zona Brad, cu centre de extrac-

Tabelul 8.5

Mineralele de aur

Mineralul	Formula	Conţinutul în aur%	Sistemul de cristalizare
Aur nativ	Au	75,9—100	cubic
Calaveritul	$AuTe_2$	39,2—42,8	monoclinic
Kreneritul	$(Au, Ag)Te_2$	30,7—43,9	rombic
Petzitul	$(Au, Ag)Te_2$	19,0—24,2	cubic
Silvanitul	$AuAgTe_4$	25,4—29,9	monoclinic
Nagyagitul	$Pb_5Au(Te, Sb)S_{5-8}$(?)	5,8—12,8	rombic

ţie la Gura Barza, Băiţa, Zlatna, Roşia Montană, Baia de Arieş şi (2) Zona Baia Mare, cu centre de extracţie la Săsar, Baia Sprie, Capnic, Băiuţ. În prima zonă se găsesc zăcăminte de aur nativ şi telururi aurifere, iar în zona a doua se găsesc zăcăminte de sulfuri polimetalice, bogate în aur.

8.3.2. METODE DE OBŢINERE

Prima operaţie în prelucrarea minereurilor aurifere constă în procesul mecanic de sfărîmare a acestora. După aceea urmează extragerea aurului prin una din următoarele două metode: (1) *metoda spălării cu apă* sau (2) *metoda extracţiei selective cu solvenţi*. Prima metodă se aplică numai în cazul în care particulele de aur au dimensiuni suficient de mari, condiţie pe care o îndeplinesc depozitele aluvionare. Metoda de extracţie prin dizolvare se aplică atît la aurul aluvionar cît şi la cel aflat în filoanele aurifere.

S-au pus la punct mai multe procedee de spălare; toate se bazează pe diferenţa dintre densitatea aurului şi cea a sterilului, fiind variante ale schemei generale de concentrare gravitaţională. Aurul se separă de roca cuarţoasă prin spălare cu un curent de apă, care antrenează aproape complet particulele de steril, în timp ce aurul, cu densitatea mare, sedimentează. Cînd zăcămîntul exploatat conţine numai 10^{-3}% Au, procedeul de spălare cu apă devine nerentabil. Deseori metoda spălării se cuplează cu cea a amalgamării.

Extragerea aurului prin dizolvare se poate realiza prin unul din următoarele procedee: amalgamare, clorurare, bromurare sau cianurare. Începînd din anul 1930, multe centre de exploatare a aurului, înainte de a supune minereul fin divizat extracţiei prin unul din aceste procedee, îl supun unei concentrări prin flotaţie, cu scopul de a elimina sulfurile.

Procedeul amalgamării. Se bazează pe proprietatea mercurului de a dizolva aurul sub formă de amalgam. Alături de aur este reţinut şi argintul. Operaţia se realizează în practică lăsînd să treacă suspensia apoasă de minereu aurifer peste table de cupru amalgamate, uşor înclinate, şi supuse unor vibraţii transversale. În mod periodic (la una sau la două zile) amalgamul este raclat de pe placa de cupru, spălat, şi cu ajutorul unui magnet este curăţat de impurităţile de fier. Mercurul în exces se elimină prin filtrare sub presiune, iar cel

conținut în amalgam este îndepărtat prin distilare și recirculat. Procedeul amalgamării nu permite o extragere completă a aurului din minereu; particulele de dimensiuni mici, precum și cele învelite într-un strat de silicat sau de sulfuri, nu se analgamează. Mercurul nu reține nici telururile de aur. Fiind însă un procedeu foarte simplu, deseori se folosește amalgamarea ca o etapă preliminară în procedeul cianurării, deoarece ieftinește acest din urmă procedeu prin micșorarea cantității de cianură consumată.

Procedeul clorurării. A fost folosit timp îndelungat pentru extragerea aurului din minereurile sărace, rămase după amalgamare. Metoda se bazează pe tratarea minereului aurifer umed cu clor, care transformă aurul în triclorură de aur solubilă, care este extrasă cu apă și din soluție se precipită metalul cu un agent reducător.

Dacă minereul aurifer conține sulfuri, arseniuri, telururi sau antimoniuri, este supus în prealabil unei prăjiri pentru a le transforma în oxizi și a evita, în acest fel, un consum excesiv de clor, care ar ridica costul procedeului. La prăjirea preliminară a minereului se adaugă deseori NaCl, cu scopul de a transforma în cloruri componenții care ar consuma o parte din clor. Deoarece adausul de clorură de sodiu poate transforma o parte din aur în $AuCl_3$, volatil, prăjirea trebuie să se facă la o temperatură controlată, care să nu depășească 300°C. Prăjirea mai are avantajul de a produce o decrepitare a minereului, favorizînd clorurarea aurului.

Procedeul bromurării. Folosește brom în loc de clor. Bromul necesar este furnizat de o soluție de bromat de sodiu și de bromură de sodiu, tratată cu H_2SO_4. Bromul atacă aurul cu formare de $AuBr_3$, care cu apa formează, în urma hidrolizei, compusul $H[AuBr_3OH]$. Din acest compus bromul este pus în libertate sub acțiunea clorului:

$$2H[AuBr_3OH] + 3Cl_2 \longrightarrow 2H[AuCl_3OH] + 3Br_2$$

Bromul este transformat cu ajutorul unei soluții de hidroxid de sodiu în NaBr și $NaBrO_3$, care sînt recirculate. Aurul este apoi precipitat din compusul $H[AuCl_3OH]$ cu ajutorul unui agent reducător.

Metoda bromurării a fost folosită pe o scară foarte restrînsă și nu a intrat niciodată în competiție comercială cu procedeul clorurării, din cauza prețului mult mai ridicat al bromului, cu toate că bromul atacă mult mai energic aurul decît clorul.

Procedeul cianurării. A fost experimentat pentru prima oară în 1886 de *Mac Arthur și Forrest*, iar în prezent reprezintă cel mai important procedeu de extragere a aurului. Se bazează pe dizolvarea aurului din minereu într-o soluție foarte diluată (0,1 —0,2%) de cianură de sodiu sau de potasiu, și precipitarea metalului cu un agent reducător. Procedeul cianurării se aplică la minereurile fin divizate, foarte sărace, la concentratele obținute prin spălare sau flotație, cît și la reziduurile rămase de la amalgamare. Prin cianurare se poate extrage aproximativ 90% din aurul inclus în minereu, pe cînd prin simplă amalgamare randamentul nu depășește 50%.

Dizolvarea aurului în soluţie de cianură are loc în prezenţa oxigenului atmosferic ca agent oxidant şi decurge după următoarea ecuaţie chimică:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

În soluţii de cianură, puternic aerate, în care aurul se dizolvă repede, s-a pus în evidenţă prezenţa apei oxigenate. De aici s-a tras concluzia că o parte din aur se dizolvă, probabil, după o reacţie care se desfăşoară în două etape, în prima etapă avînd loc formarea de apă oxigenată:

$$2Au + 4NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2Na[Au(CN)_2] + H_2O_2 + 2NaOH$$

$$2Au + 4NaCN + H_2O_2 \longrightarrow 2Na[Au(CN)_2] + 2NaOH$$

Soluţiile de cianuri alcaline nu dizolvă numai aurul, dar şi celelalte metale preţioase. Solubilitatea metalelor comune (Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Al etc.) creşte cu creşterea concentraţiei în cianură, pe cînd cea a metalelor preţioase scade cu creşterea concentraţiei. Din acest motiv trebuie să se lucreze cu soluţii diluate. Telurura de aur este foarte puţin solubilă în soluţii de cianuri alcaline; minereurile care conţin telururi trebuiesc supuse unei prăjiri preliminare.

După filtrare, din soluţia de cianură complexă de aur (I) se precipită metalul prin cementare cu zinc:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow 2Au + Na_2[Zn(CN)_4]$$

Separarea aurului din soluţiile de cianură se poate face şi cu alţi agenţi reducători, sau se poate face şi cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni. Zincul continuă însă să rămînă pînă în prezent agentul reducător aplicat pe scara cea mai largă pentru precipitarea aurului din $Na[Au(CN)_2]$.

Aurul precipitat este impurificat cu mari cantităţi de zinc, care se îndepărtează prin dizolvare în H_2SO_4 sau HCl diluat. După filtrare, reziduul de aur uscat este supus unei topiri alcaline cu borax sau carbonat de sodiu. Uneori se adaugă şi un agent oxidant ($NaNO_3$). În cursul topirii, impurităţile metalice cu excepţia metalelor nobile, se oxidează şi se ridică la suprafaţă sub formă de zgură, ce se îndepărtează de pe suprafaţa aurului, care se toarnă apoi în lingouri.

Afinarea. Aurul, obţinut după topirea alcalină cu borax, mai conţine metale preţioase, în deosebi argint, şi o mică cantitate de cupru. Pentru îndepărtarea argintului s-au elaborat diferite procedee: procedeul cu clor, cu acid sulfuric, cu acid azotic şi procedeul electrolitic.

Procedeul de rafinare cu clor este cel mai rapid, dar se poate aplica numai la aurul care nu conţine şi alte impurităţi în afară de argint. Se realizează trecînd un curent de clor prin masa metalică topită, protejată la suprafaţă cu un strat de borax. Argintul se adună la suprafaţă sub formă de AgCl si se îndepărtează. Clorul atacă şi aurul, dar, la temperatura ridicată la care se lucrează, clorura de aur se disociază în elemente. Procedeul de rafinare prin clorurare se aplică în special la aurul australian; este relativ simplu, dar duce la un metal cu o puritate mai mică ($\sim$ 99,65% Au).

Rafinarea cu acid azotic se bazează pe faptul că HNO_3 (d = 1,2) fierbinte dizolvă argintul și metalele uzuale, pe cînd aurul și metalele platinice nu sînt atacate. Din soluția azotică argintul se recuperează prin precipitare sub formă de AgCl și reducere cu zinc în mediu de H_2SO_4. Atît aurul cît și argintul, obținute pe această cale, ating un mare grad de puritate (~ 99,8%). Procedeul de rafinare cu HNO_3 a fost practicat încă din evul mediu și folosit pînă în ultima vreme, cînd a fost înlocuit cu H_2SO_4, care este mult mai ieftin.

Rafinarea cu acid sulfuric se bazează pe proprietatea argintului de a se dizolva în acid sulfuric concentrat fierbinte, în timp ce aurul nu este atacat. Odată cu argintul, se dizolvă în acid sulfuric și celelalte impurități metalice, cu excepția metalelor platinice, care rămîn în reziduul spongios de aur. Acesta este topit și turnat în lingouri.

Rafinarea electrolitică reprezintă azi cea mai importantă metodă de purificare a aurului, mai ales a aurului ce conține metale platinice. Se aplică în toate marele centre de obținere a aurului. Celula de electroliză este o simplă cuvă de porcelan smălțuit, sau de sticlă termorezistentă, în care se atîrnă aurul brut drept anod, iar drept catod servește o lamă subțire de aur pur. Electrolitul este o soluție de clorură de aur (III) în acid clorhidric diluat. La trecerea curentului electric aurul de la anod trece în soluție și se depune pe catod în stare pură. Reacțiile care au loc sînt:

$$Au + 3Cl^- + HCl \longrightarrow H[AuCl_4] + 3e^- \qquad (la\ anod)$$

$$H[AuCl_4] + 3H^+ + 3e^- \longrightarrow Au + 4HCl \qquad (la\ catod)$$

Odată cu aurul de la anod, trec în soluție majoritatea metalelor care-l însoțesc (Ag, Pt, Pd, Pb). Argintul și plumbul trec în soluție în stare de ioni și precipită sub formă de cloruri insolubile. Platina și paladiul rămîn în soluție sub formă de clorocomplecși, care nu se descompun la catod. Celelalte metale platinice (Os, Ir, Rh, Ru) nu se dizolvă și se depun în nămolul anodic în care se colectează și micile cantități de aur ce se desprind mecanic de pe anod în cursul elecrolizei.

Aurul rafinat pe cale electrolitică are un mare grad de puritate (99,95—99,98% Au).

8.3.3. PROPRIETĂȚI

1. **Proprietăți fizice.** Aurul compact este de culoare galbenă strălucitoare. Culoarea depinde însă de grosimea stratului sau de dimensiunile particulelor. Prin distilarea aurului în vid înaintat metalul care se depune prezintă, în reflexie, o culoare ce variază de la roz la roșu, violet, albastru, și în final la verde, pe măsură ce grosimea stratului crește. Aurul nu prezintă modificații alotropice; cristalizează în sistemul cubic. Are greutate specifică mare; se acceptă valoarea 19,32 g/cm³, dar determinările făcute variază de la 19,285 pînă la 19,43 g/cm³, în funcție de tratamentele termice și mecanice la care a fost supus în prealabil. Aurul este un metal moale; duritatea în scara Mohs este 2,5.

Aurul este mai maleabil și mai ductil decît toate celelalte metale; se pot obține prin laminare foițe de o grosime medie de 8.10^{-5} mm, iar un gram de aur poate fi tras într-un fir lung de 2 km. Foițele de aur au o mare putere adezivă, fapt pentru care se întrebuințează în tehnica dentară. Urmele de impurități (Cu, As, Sb, Pb) micșorează mult proprietățile mecanice ale aurului.

Aurul prezintă o mare conductibilitate electrică și termică; la 18°C posedă 67% din conductibilitatea electrică și 70% din conductibilitatea termică a argintului.

2. **Proprietăți chimice.** Din cauza potențialului de oxidare standard foarte coborît (v. tabelul 8.1), aurul prezintă o mare inerție chimică; este cel mai puțin electropozitiv dintre toate metalele. Oxigenul și apa nu-l atacă la nici o temperatură. Din cauza rezistenței la oxidare, aurul face parte din categoria așa ziselor metale nobile.

Aurul, spre deosebire de argint, nu se combină direct cu sulful, fapt pentru care obiectele de aur nu se înegresc. Nu se combină direct nici cu seleniul. Se combină, însă, cu vaporii de telur, pentru a forma telurura de aur.

Halogenii sînt singurele corpuri simple care se combină direct cu aurul. Acțiunea cea mai energică o are bromul, care atacă aurul la temperatura camerei, cu formare de AuBr și $AuBr_3$. Clorul nu atacă aurul la rece decît în prezența apei, cu formare de acid tetracloroauric, $H[AuCl_4]$. Între 140 și 300°C, clorul uscat reacționează cu aurul formînd $AuCl_3$ și AuCl; cu cît temperatura este mai apropiată de 140°C se formează mai mult $AuCl_3$ și cu cît este mai apropiată de 300°C se formează mai mult AuCl. Reacția cu iodul începe la 50°C și se formează numai AuI. Cu fluorul aurul reacționează peste 300°C. Acțiunea halogenilor asupra aurului este mai energică cînd se află în stare născîndă.

Acizii halogenați nu atacă aurul decît în prezența unui agent oxidant. Cel mai bun dizolvant al aurului este apa regală, care îl transformă în acid tetracloroauric:

$$Au + HNO_3 + 4HCl \longrightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Acidul fluorhidric, chiar în amestec cu HNO_3 nu atacă aurul, dar HBr și HI se comportă similar cu HCl. În locul acidului azotic pot fi folosiți și alți agenți oxidanți, cum ar fi: apa oxigenată, acidul nitrozil-sulfuric, dioxidul de mangan, azotați, clorați, perclorați, permanganați etc. Chiar și oxigenul atmosferic, care se află dizolvat în soluția de acid clorhidric, poate determina dizolvarea unor infime cantități de aur, în urma oxidării acidului clorhidric și punerii în libertate a mici cantități de clor. Clorura de fier (III) și sulfatul de fier (III) în soluția clorhidrică dizolvă aurul la cald, dar reprecipită la rece sub acțiunea reducătoare a sării de fier (II):

$$Au + 3FeCl_3 \rightleftharpoons AuCl_3 + 3FeCl_2$$

Clorurile și bromurile de Pb, Co, Mn, Ni, în trepte superioare de valență, atacă aurul în soluție de acid clorhidric.

Aurul este mai rezistent la acțiunea acidului sulfuric 98% decît platina; în absența agenților oxidanți nu este atacat pînă la 250°C. Peste această temperatură începe să fie ușor atacat și la 300°C pierderea în greutate a metalului devine sensibilă. Adausul anumitor agenți oxidanți, de exemplu HNO_3,

mărește acțiunea acidului sulfuric, iar alții, de exemplu H_2O_2, nu o influențează. Acidul peroxodisulfuric nu atacă aurul nici în prezența apei oxigenate.

Acidul azotic foarte concentrat, fierbinte, atacă încet aurul, dizolvîndu-l într-o foarte mică proporție.

Acidul selenic concentrat, fierbinte, este singurul acid care atacă aurul, cu formare de seleniat de aur (III):

$$2Au + 6H_2SeO_4 \longrightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$$

Hidroxizii alcalini topiți reacționează cu aurul în prezența unui azotat:

$$2Au + 2KOH + 3KNO_3 \longrightarrow 2K[AuO_2] + 3KNO_2 + H_2O$$

Aurul fin divizat reacționează energic cu Na_2O_2 topit și formează auratul (III) de sodiu, de culoare gălbenă-verzuie:

$$2Au + 3Na_2O_2 \longrightarrow 2Na[AuO_2] + 2Na_2O$$

În mod similar reacționează cu peroxidul de potasiu și cu peroxidul de bariu.

Aurul, în prezența oxigenului este ușor solubil în soluții de cianuri alcaline (v. 8.3.2.).

Soluțiile de tiosulfați alcalini și de tiosulfați alcalino-pămîntoși reacționează încet cu aurul la temperatura camerei și, mai repede, odată cu creșterea temperaturii.

Aurul coloidal se obține prin reducerea compușilor de aur de către o serie de agenți reducători anorganici sau organici. Dacă reducerea are loc în soluție apoasă, deseori se separă aurul în stare coloidală. Culoarea hidrosolurilor de aur trece de la roșu la violet, albastru, și apoi la brun, odată cu creșterea dimensiunii particulelor, dimensiuni care depind de natura agentului reducător și de condițiile în care se face reducerea.

Solurile de aur se pot obține și prin dispersie electrică, producînd un arc electric între doi electrozi de aur, imersați în apă. Pe această cale se obțin de obicei soluri de culoare roșie sau purpurie.

Particulele coloidale de aur sînt încărcate negativ; în timpul electroforezei migrează spre anod. Coloizii liofili, încărcați negativ, au o acțiune stabilizatoare asupra hidrosolurilor de aur. Sub acțiunea coloizilor încărcați pozitiv, cum sînt hidroxizii de Fe (III), Cr (III), Al, Th (IV), solurile de aur precipită. Prin agitare cu mercur a unui sol de aur, nu se produce nici o decolorare, ceea ce dovedește că particulele coloidale de aur nu se amalgamează.

Așa numita *purpura lui Cassius* este un sol de aur care se formează prin reducerea unei soluții de acid cloroauric (III) cu o soluție de $SnCl_2$. Alături de aurul coloidal, se formează și acid stanic (IV), provenit prin hidroliza clorurei de staniu (IV):

$$2H[AuCl_4] + 3SnCl_2 \longrightarrow 2Au + 3SnCl_4 + 2HCl$$

$$SnCl_4 + 6H_2O \longrightarrow H_2[Sn(OH)_6] + 4HCl$$

Acidul stanic formează un coloid protector ce împiedecă floculare aurului dispersat coloidal. Acest sol de aur poate fi păstrat, la rece, timp de mai multe zile. Prin fierbere are însă loc precipitarea imediată a aurului. Reacția de for-

mare a purpurei lui Cassius este foarte sensibilă și poate servi la identificarea aurului în concentrații extrem de mici (o parte aur la 10^8 părți în greutate apă).

Aurul, dispersat coloidal în perla de borax, o colorează în roșu, iar prin încălzire mai îndelungată în albastru sau brun. Purpura lui Cassius în concentrații foarte mici (0,001%) imprimă sticlei sau emailurilor o culoare roșie-rubinie, strălucitoare, și a fost folosită în acest scop încă din evul mediu.

3. **Proprietăți fiziologice.** Vechile popoare atribuiau aurului o putere tămăduitoare. Mai tîrziu s-a afirmat că este toxic. Cercetările din ultimele decenii au arătat că, fără a fi toxic, pe cît s-a crezut la un moment dat, sărurile solubile de aur au totuși o acțiune vătămătoare asupra organismului din cauză că precipită albuminele, producînd eroziuni ale țesuturilor. În stomac se formează albuminate de aur, care sînt solubile în sucul gastric, precum și în NaCl, și produc diferite leziuni. După o administrare îndelungată de clorură de aur, sau după introducerea subcutanată de bromo-aurat de potasiu, s-a înregistrat o puternică micșorare a numărului de globule roșii.

S-a încercat, fără succes, aplicarea compușilor de aur în terapeutica unor boli, ca luesul, cancerul, reumatismul articular. A căpătat importanță aplicarea unor compuși organici ai aurului, în tratamentul tuberculozei. Injecții cu aur coloidal se intrebuințează, uneori, în caz de infecții acute.

8.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Rolul economic al aurului datează din antichitate. Din cauza calităților mecanice și a rezistenței la acțiunea agenților corozivi, a servit la baterea monedelor încă din secolul VII î.e.n. După anul 1930 a început să se renunțe la folosirea monedelor de aur. În prezent aurul constituie, în majoritatea țărilor, etalonul monetar, care garantează hîrtia monedă, fiind depozitat sub formă de bare sau lingouri în tezaurul statului.

Aurul s-a întrebuințat din cele mai vechi timpuri la confecționarea bijuteriilor și a obiectelor de podoabă, care s-au păstrat nealterate în decursul mileniilor. În ultima vreme întrebuințarea aurului s-a extins și la confecționarea anumitor aparate și ustensile industriale și de laborator, care reclamă o mare rezistență la acțiunea agenților chimici. Cantități importante de aur servesc și la acoperirea diferitelor obiecte de metal (în special argint și cupru), sticlă și porcelan, precum și în tehnica dentară.

Deoarece este un metal moale, aurul pur se folosește numai pentru acoperiri sau în practica medicală. Pentru toate celelalte scopuri se folosesc diferite aliaje de aur. Titlul aliajului se exprimă în carate. Caratul reprezintă numărul de părți de aur din 24 părți de aliaj. Aurul pur este aurul de 24 de carate. Aurul folosit pentru bijuterii este un aliaj ternar Au—Cu—Ag. Aliajul cu 75% Au și 25% părți, aproximativ egale, de Ag și Cu, este de culoare galbenă (aurul de 18 carate). Cu scăderea procentului de aur și creșterea conținutului în argint culoarea capătă o nuanță verzuie, dar prin creșterea conținutului în cupru culoarea poate fi restabilită. Introducerea nichelului în aliajele de aur le mărește mult duritatea și le deschide culoarea. Așa zisul *aur alb*

conține 15—20% Ni și Ag puțin sau de loc, iar *aurul roşu* conține 40—60% Au și 30—50% Cu, cu un mic adaus de Ag, Ni și Zn.

În tehnica dentară se folosesc diferite aliaje de aur, care, pe lîngă Ag și Cu, mai conțin, în funcție de natura lucrării, Pd sau Pt, fie ambele metale, care imprimă o mare duritate aliajului. Dacă este nevoie de un aliaj de aur cu un punct de topire mai coborît, se introduce Sn, Zn sau Cd.

8.3.5. COMBINAȚIILE AURULUI

Aurul formează combinații în treaptă de valență I, III și, puțin probabil, II (?). La fel ca în cazul cuprului, și diferit de argint, valența superioară (III) reprezintă starea cea mai stabilă a aurului. Ionul auros, Au^+ (d^{10}), analog ionului cupros, Cu^+, nu poate exista în soluție decît în concentrații practic neglijabile, deoarece în prezența apei se disproporționează:

$$6Au^+ + 3H_2O \longrightarrow Au_2O_3 + 4Au + 6H^+$$

Se pot prepara în mediu apos compușii insolubili ai aurului (I), iar combinațiile complexe ale aurului monovalent pot exista și în soluție apoasă. Aurocianații sînt cei mai stabili compuși ai aurului (I) și sînt printre puținii compuși care sînt mai stabili în soluție apoasă decît compușii corespunzători ai aurului trivalent:

$$[Au(CN)_4]^- + 2Au + 2CN^- \longrightarrow 3[Au(CN)_2]^-$$

Combinațiile simple ale aurului monovalent se obțin greu în stare pură; de obicei sînt amestecate cu combinațiile respective ale aurului trivalent sau cu urme de aur metalic.

Tendința aurului trivalent de a forma combinații complexe este și mai accentuată decît a aurului monovalent, încît ionul Au^{3+}(d^8) nu poate apare în soluție decît în cantități infime, în echilibru cu ionii lui complecși.

Compușii aurului trivalent sînt cei mai numeroși, cei mai ușor de obținut în stare de mare puritate și cei care au fost mai mult studiați. În acești compuși caracterul legăturii este predominant covalent.

O caracteristică a combinațiilor de aur (I și III) este ușurința cu care pot fi reduse la aur elementar. Această comportare este datorată următoarei poziții a aurului în seria tensiunilor electrochimice:

H Bi Cu Hg Ag Pd Pt Au

În unele cazuri reducerea compușilor de Au (III) se poate opri la stadiul de compuși monovalenți.

Nu există date concludente pentru starea de oxidare II a aurului. Structura compușilor ce corespund formulelor AuS, AuO, $3AuO \cdot H_2O$ și $CsAuCl_3$ este încă necunoscută; este mai probabil că aceștia să conțină Au(I) și Au (III) decît Au (II). Culoarea neagră și caracterul diamagnetic al compusului $CsAuCl_3$ concordă cu existența în moleculă a celor două stări de oxidare, I și III, ale

aurului. Dacă ar fi un compus al aurului divalent (d^9), ar trebui să fie paramagnetic, și nu ar fi justificată culoarea atît de închisă. Studiul roentgenografic confirmă existența simultană în această substanță a ionului liniar $(AuCl_2)^-$ și a ionului plan-pătrat $(AuCl_4)^-$.

8.3.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Hidrura de aur, AuH, în stare moleculară, a fost identificată pe cale spectroscopică. Formarea unei hidruri de aur a fost observată și pe cale gravimetrică de *Farkas*, care a constatat că aurul, încălzit la 1400°C în curent de hidrogen, prezintă o volatilitate de circa 10 ori mai mare decît dacă este încălzit în curent de azot sau heliu. Autorul explică acesată volatilitate prin formarea hidrurii gazoase AuH.

O hidrură de aur solidă, de culoare albă, cu caracter de sare, a fost obținută de *Pietsch și Josephy* din acțiunea hidrogenului atomic asupra unei foițe de aur. Hidrura se păstrează, scurt timp, în aer sau hidrogen, la temperatura camerei, dar peste 100°C se descompune imediat. I s-a atribuit o structură polimeră.

8.3.5.2. COMPUȘII CU OXIGENUL

Oxidul de aur (I), Au_2O(?), nu a putut fi pus în evidență pînă în prezent decît pe cale indirectă, prin măsurători de potențial la un anod de aur. Se descompune, probabil, de îndată ce se formează, și trece în Au_2O_3:

$$3Au_2O \longrightarrow Au_2O_3 + 4Au$$

S-a reușit să se obțină oxidul unui ion complex al aurului monovalent, oxidul de etilentiouree-aur (I), $[Au(CH_2NH)_2CS]_2O$. Se separă sub forma unui precipitat alb, amorf, la tratarea clorurii de etilentiouree-aur (I) cu o soluție de hidroxid de sodiu. Este stabil față de soluțiile diluate de hidroxizi alcalini, dar se descompune sub acțiunea acizilor diluați.

Oxidul de aur (III), Au_2O_3, este singurul oxid al aurului care s-a putut izola, în mod neîndoilenic, pînă în prezent, și numai sub o formă hidratată, deoarece o completă deshidratare, la temperatură ridicată, duce la descompunerea acestuia.

Oxidul de aur (III) se formează prin încălzirea îndelungată a hidroxidului de aur (III) între 140 și 150°C. În mici cantități se formează și din acțiunea unui amestec de ozon și oxigen asupra unei dispersii catodice de aur. Este un produs endoterm, de culoare brună, care se descompune energic sub acțiunea luminii sau a căldurii.

Hidroxidul de aur (III), $Au(OH)_3$, se poate obține prin următoarele metode: (1) prin acțiunea unui hidroxid sau carbonat alcalin asupra unei soluții apoase de acid cloroauric (III), (2) prin hidroliza unor compuși ai aurului trivalent cum sînt: $H[Au(NO_3)_4] \cdot 3H_2O$; $H[Au(SO_4)_2]$ și (3) prin

oxidarea anodică a aurului în soluție de H_2SO_4. În prima metodă se formează la început un precipitat brun-roșietic, foarte impur, de hidroxid de aur (III), care se dizolvă în exces de reactiv, cu formare de aurat (III) solubil. Din acesta se regenerează hidroxidul prin tratare cu un acid:

$$H[AuCl_4] + 4NaOH \longrightarrow Au(OH)_3 + 4NaCl + H_2O$$

$$Au(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[AuO_2] + 2H_2O$$

$$Na[AuO_2] + HCl + H_2O \longrightarrow Au(OH)_3 + NaCl$$

Încercările de a obține hidroxidul de aur (III) în stare cristalizată nu au dius la nici un rezultat, după cum nu s-a putut obține în stare cristalizată nici oxidul de aur (III). Aspectul hidroxidului de aur (III) depinde mult de modul și condițiile de preparare. Prin uscarea hidroxidului în vid pe pentoxid de fosfor, la 100°C, se formează o pulbere galbenă-roșietică pînă la brun-cărămiziu, corespunzînd compoziției $Au_2O_3 \cdot H_2O$, sau $H[AuO_2]$. Dacă deshidratarea se face la 150°C, se formează Au_2O_3.

Hidroxidul de aur (III) are caracter amfoter; se dizolvă în acizi minerali suficient de concentrați, precum și în soluții fierbinți de hidroxizi alcalini, cu formare de aurați (III):

$$Au(OH)_3 + 4HCl \longrightarrow H[AuCl_4] + 3H_2O$$

$$Au(OH)_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow H[Au(SO_4)_2] + 3H_2O$$

$$Au(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[AuO_2] + 2H_2O$$

Deoarece caracterul acid al hidroxidului de aur (III), este mai puternic decît cel bazic, i s-a dat denumirea de acid auric.

S-au izolat aurații metalelor alcaline și a metalelor alcalino-pămîntoase Auratul de sodiu, $Na[AuO_2] \cdot H_2O$, se prezintă în cristale aciculare verzi, solubile în apă. Auratul de potasiu, de formulă $K[AuO_2] \cdot 3H_2O$ și $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$, se prezintă în cristale aciculare galbene strălucitoare, care se descompun ușor la cald, lăsînd un reziduu de aur, hidroxid de potasiu și peroxid de potasiu. Aurații de rubidiu și cesiu au fost preparați de *Costeanu*, și au formule analoage auratului de potasiu. Aurații alcalino-pămîntoși sînt de culoare verziue, ușor solubili în apă. Toți aurații sînt puternic hidrolizați în soluție apoasă, prezentînd o reacție intens alcalină.

8.2.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Aurul este singurul metal care nu se combină direct cu sulful; sulfurile de aur se pot obține numai în interacția dintre compușii aurului și compușii sulfului.

Sulfura de aur (I), Au_2S, se formează prin saturare cu H_2S a unei soluții de cianoaurat (I) de potasiu, în prezența acidului clorhidric și încălzire la fierbere:

$$2K[Au(CN)_2] + H_2S + 2HCl \longrightarrow Au_2S + 4HCN + 2KCl$$

Precipitatul umed, de culoarea oțelului, se spală cu HCl diluat, deoarece apa îl peptizează ușor, trecîndu-l în stare coloidală. După uscare, Au_2S este

de culoare neagră-brună. Încălzită la 240°C se descompune, lăsînd un reziduu de aur. În curent de oxigen se descompune, chiar la temperatură joasă, în aur și SO_2. Sulfura de aur (I) este insolubilă în apă și în acizi diluați. Se dizolvă, cu descompunere, în agenți oxidanți (apă regală, apă de brom). În soluții apoase de cianuri alcaline se dizolvă conform reacției:

$$Au_2S + 4KCN \longrightarrow 2K[Au(CN)_2] + K_2S$$

iar prin tratare cu exces de HCl reprecipită sulfura de aur (I). Sulfura de aur (I) se dizolvă încet în monosulfuri alcaline și mai ușor în polisulfuri, cu formare de monotioaurați, $M^{I}[AuS]$, sau de ditioaurați, $M^{I}_{3}[AuS_2]$.

Sulfura de aur (III), Au_2S_3, precipită, în stare relativ pură, la trecerea unui curent energic de H_2S printr-o soluție clorhidrică de $H(AuCl_4)$, răcită între −2° și −4°C:

$$2H[AuCl_4] + 3H_2S \longrightarrow Au_2S_3 + 8HCl$$

Se poate obține și din acțiunea hidrogenului sulfurat asupra cloroauratului de litiu uscat:

$$2Li[AuCl_4] + 3H_2S \longrightarrow Au_2S_3 + 2LiCl + 6HCl$$

Sulfura de aur (III) este o pulbere neagră, amorfă, cu aspectul grafitului. Se descompune la 200°C în aur și sulf. Dintre toate sulfurile metalelor, nobile, este cea mai puțin solubilă în apă. Acizii minerali nu o atacă, cu excepția acidului azotic concentrat, care o descompune energic, cu formare de aur, oxizi de azot și acid sulfuric. Apa regală o transformă în $H[AuCl_4]$ și H_2SO_4. Se dizolvă ușor în soluții de cianuri alcaline, cu formare de cianoaurat (I):

$$Au_2S_3 + 6KCN \longrightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KSCN + K_2S$$

Sulfura de aur (III) se dizolvă la rece (3—4°C) în soluțiile incolore de sulfuri alcaline, cu o colorație roșie brună; la început se formează, probabil, un tioaurat (III), care, nefiind stabil, se transformă în tioaurat (I):

$$Na_3[AuS_3] + Na_2S \longrightarrow Na_3[AuS_2] + Na_2S_2$$

Seleniura de aur (I), Au_2Se, este singurul compus binar, bine definit, al aurului cu seleniul. Există sub o formă stabilă pînă la 425°C și o altă formă care este, probabil, metastabilă la orice temperatură.

Pentru a prepara Au_2S, se adaugă o soluție clorhidrică, foarte diluată, de $AuCl_3$ la o soluție saturată de H_2Se, menținută în absența aerului și la temperatură joasă. Se separă un precipitat floconos, negru, de Au_2Se, care, după uscare sau prin tratare cu HCl, se descompune imediat în elementele componente.

Telururile de aur (I și III). Studiul sistemului binar Au—Te, făcut de *Cabri*, a pus în evidență formarea unui singur compus, $AuTe_2$ *(calaveritul)*. Este un compus intermetalic, diamagnetic. Structura calaveritului poate fi considerată că provine de la o rețea de tipul CdI_2, prin comprimarea octaedrelor de telur încît aurul să devină coordinat liniar. Cu circa 30° sub punctul de topire (470°C), $AuTe_2$ adoptă, probabil, o structură cubică.

În diagrama de stare a sistemului Au—Te nu apare monotelurura de aur (I), Au_2Te, care se găsește în natură sub formă de cristale mixte cu Ag_2Te, alcătuind mineralul numit *petzit*. Nu apare nici telurura de aur (III), Au_2Te_3, care se găsește în natură ca mineral, numit *montbrait*, dar care nu a putut fi sintetizată pînă în prezent.

Telururile sînt printre cei mai stabili compuși ai aurului. Sînt insolubile în apă și în acizi neoxidanți, și greu solubile în soluții de cianuri alcaline. Acidul azotic le descompune, cu separare de aur metalic. Se dizolvă ușor în soluții de telururi alcaline.

8.3.5.4. **COMPUȘI CU ELEMENTE DIN GRUPA V A**

Aurul nu se combină direct cu azotul, dar se cunosc o serie de compuși ce conțin legături Au—N. Așa numiții *fulminați de aur*, cunoscuți încă din secolul XVII, cuprind compuși ai aurului trivalent cu azotul. Se formează din acțiunea amoniacului asupra oxidului, a hidroxidului sau a clorurii de aur (III). Sînt produse amorfe, a căror constituție nu a putut fi lămurită, din cauza caracterului lor extrem de exploziv, dar se cunoaște compoziția.

Din acțiunea amoniacului asupra unei soluții de acid tretracloroauric, în proporție de 4 moli NH_3 pentru 1 mol acid, se formează un precipitat galben-brun, exploziv. Dacă crește proporția de amoniac se obține un produs din ce în ce mai bogat în azot. După *Raschig*, s-ar forma un amestec din următoarele două substanțe:

$$H_2N—Au{=}NH \qquad \text{și} \qquad Cl—Au{=}NH$$

După *Weitz*, amestecul conține compușii:

$Au_2O_33NH_3$ și

Cl ⟍ ⟋ Cl
⟩Au—NH—Au⟨
H_2N ⟋ ⟍ NH_2

Ultimul compus este puțin exploziv și poate fi preparat în stare relativ pură din acțiunea clorurei de amoniu asupra unei soluții de azotat de tetrammino-aur (III), $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$.

Dacă se lasă să acționeze o soluție concentrată de amoniac asupra unei soluții de $H[AuCl_4]$, saturată cu NH_4Cl, precipită o substanță unitară, neexplozivă, care este clorura de diammino-aur (III):

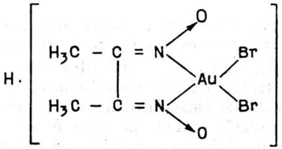
N_2N ⟍
⟩Au—Cl
H_2N ⟋

Din acțiunea amoniacului asupra unei soluții de $H[AuCl_4]$, saturată cu NH_4NO_3, precipită azotatul de tetrammino-aur (III), $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$, în care NO_3^- poate fi înlocuit cu alți oxoioni: ClO_4^-, ClO_3^-, IO_3^-, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}. În sărurile de tetrammino-aur (III) amoniacul este foarte strîns legat; sub

acţiunea diferiţilor reactivi se formează compuşi de tipul fulminaţilor de aur, în care se păstrează legătura Au—N. Halogenurile (cu excepţia fluorurei), cianura şi tiocianatul de tetrammino-aur (III) nu pot exista, deoarece se descompun în fulminaţi de aur.

Tendinţa aurului de a forma ammino-compuşi explozivi este foarte mare; se formează chiar şi din acţiunea sărurilor de amoniu asupra hidroxidului de aur (III), cu punere în libertate a acidului din sarea de amoniu. Prin oxidarea anodică a aurului, în soluţie de HNO_3, se formează la anod, alături de $Au(OH)_3$, şi fulminat de aur, în urma îmbogăţirii soluţiei în ioni NH^+, proveniţi prin reducerea catodică a acidului azotic.

Legătura Au—N se întîlneşte în mulţi complecşi cu liganzi cu azot ai aurului (III), cum este de exemplu complexul cu dimetilglioxima:



Fosfuri de aur. În diagrama de echilibru lichid-solid a sistemului binar P—Au, nu s-a putut pune în evidenţă decît compusul Au_2P_3, singurul care se formează prin sinteză directă din elemente. Pe cale indirectă s-au putut însă obţine şi fosfurile Au_3P, AuP.

Fosfura de aur, Au_3P, rezultă în reacţia dintre o soluţie de $AuCl_3$ şi PH_3, sub forma unui precipitat de culoare neagră. Reacţia se desfăşoară în două etape: în prima etapă are loc reducerea aurului trivalent la aur (I):

$$3AuCl_3 + PH_3 + 3H_2O \longrightarrow 3AuCl + H_3PO_3 + 6HCl$$

$$4AuCl_3 + PH_3 + 4H_2O \longrightarrow 4AuCl + H_3PO_4 + 8HCl$$

iar pe urmă are loc reacţia de dublu schimb:

$$3AuCl + PH_3 \longrightarrow Au_3P + 3HCl$$

Fosfura Au_3P este stabilă în prezenţa apei şi a hidroxizilor alcalini. Acidul azotic o atacă treptat, cu separare de aur metalic şi degajare de oxizi de azot. Acidul sulfuric este redus de Au_3P la SO_2, iar o soluţie de $AuCl_3$ este redusă cu formarea unui hidrosol de aur, de culoare roşie ca sîngele:

$$3Au_3P + AuCl_3 + 6H_2O \longrightarrow 10Au + 3H_3PO_2 + 3HCl$$

Fosfura de aur, AuP, se formează în mediu de eter anhidru din acţiunea hidrogenului fosforat asupra clorurii de aur (III). Este o pudră de culoare brună, care, încălzită între 100 şi 110°C, se aprinde. Apa, hidroxizii alcalini,

acidul azotic diluat, o descompun cu separare de aur și formare de acizi fosforici. În prezența acidului azotic concentrat se aprinde.

Fosfura de aur, Au_2P_3, se obține prin încălzirea aurului fin divizat în vapori de fosfor. Este de culoare neagră și relativ stabilă la aer.

Arseniura de aur, AuAs, este singurul compus binar, bine definit, al aurului cu arsenul. Existența compușilor Au_3As și Au_4As este îndoielnică.

Compusul AuAs se poate obține prin barbotarea unui curent de AsH_3 printr-o soluție de $AuCl_3$ în eter absolut. Este o pulbere brună, higroscopică, stabilă pînă la circa 130°C.

8.3.5.5. **COMPUȘI CU CARBONUL**

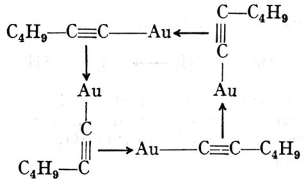
Aurul nu se combină direct cu carbonul, dar se cunosc compuși în care aurul monovalent sau trivalent este legat direct de carbon.

Acetilura de aur (I), Au_2C_2, se separă sub forma unui precipitat floconos de culoare glabenă, la trecerea lentă a unui curent de acetilenă printr-o soluție puternic amoniacală de tiosulfatoaurat (III) de sodiu, $Na_3[Au(S_2O_3)_3]$. Acetilura de aur (I) uscată explodează prin frecare sau încălzire bruscă, lăsînd un reziduu de aur. Acidul clorhidric o descompune în C_2H_2 și AuCl.

Derivații organici ai aurului au fost printre primii compuși organo-metalici ai elementelor tranziționale care au fost studiați. Marea majoritate sînt compuși alchilici ai aurului trivalent, stabilizați prin complexare.

Se cunosc și cîțiva complecși ai aurului monovalent, de tipul $RAuL$, unde R este un rest organic, iar L un lignad stabilizator, cum ar fi R_2S, R_3P sau RNC. Se obțin din acțiunea derivaților alchil-litiu, sau a compușilor *Grignard*, asupra halogenurilor de aur (I), în prezența ligandului stabilizator.

În interacția dintre o soluție redusă de $H[AuCl_4]$ și $C_6H_5—C\equiv CH$ sau terț $—C_4H_9\equiv CH$ se formează substanțe polimere, de culoare galbenă. Complexul cu terțiar-butil-acetilena este tetramer și are, probabil, următoarea structură:



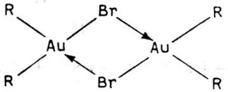
Complecșii de acest tip, prin tratare cu fosfine terțiare, dau acetiluri monomere, ca de exemplu $(C_2H_5)_3P \longrightarrow Au—C\equiv C—C_6H_5$.

Compușii alchil-aur (III) pot fi clasificați în trei categorii: derivați trialchilici, dialchilici și monoalchilici.

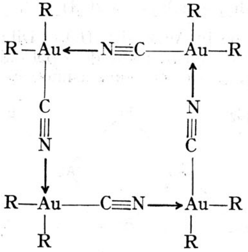
Derivații trialchilici, de formulă generală AuR_3 sînt foarte puțin stabili. Compusul $Au(CH_3)_3$, care se prepară din $LiCH_3$ și $AuBr_3$, este stabil numai în eter anhidru la —65°C, și, probabil, tot sub formă de complex: $(CH_3)_3Au \longleftarrow O(C_2H_5)_2$. La —35°C se descompune. Dacă în molecula unui compus trialchilic al aurului (III) este prezent un ligand, stabilitatea crește mult, cum este de exemplu în compusul: $(CH_3)_3AuP(C_6H_5)_3$.

Speciile dialchilice, de formulă generală R_2AuX, unde X = Cl, Br, I, se pot prepara din acțiunea compușilor Grignard asupra soluțiilor de halogenură de aur (III) în mediu de eter sau piridină. Prin tratare cu AgCN sau AgSCN, se poate înlocui halogenul cu CN, respectiv SCN.

Derivații de tipul R_2AuX sînt cei mai importanți compuși organici ai aurului. Sînt solubili în solvenți organici și insolubili în apă, de unde s-a dedus un caracter covalent al legăturilor. Halogenurile sînt dimere, cu punți de halogen și cu aurul (III) tetracoordinat.



Compușii R_2AuCN sînt tetrameri, cu punți liniare Au—CN—Au, conținînd probabil un ciclu de 12 atomi:



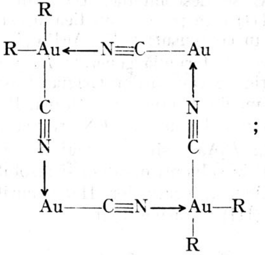
Această structură a fost confirmată prin difracție cu raze X pentru compusul în care R = propil.

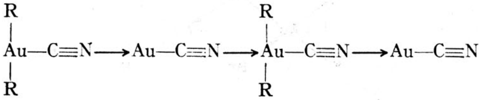
Derivații R_2AuCN se descompun, încet la rece și repede la cald, în două etape succesive:

$$2R_2AuCN \longrightarrow 2RAuCN + R\text{—}R$$

$$2RAuCN \longrightarrow 2AuCN + R\text{—}R$$

Ultima etapă nu are loc decît pentru 100°C. Compusul intermediar *R*AuCN este tot un tetramer: conține Au(III) tetracoordinat și Au(I) dicoordinat. S-au propus două structuri: una ciclică și alta liniară:

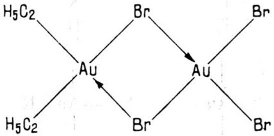




Derivații monoalchilici sînt puțin stabili. Compusul $C_2H_5AuBr_2$, de culoare roșie închisă, se formează în reacția:

$$[(C_2H_5)_2AuBr]_2 + 2Br_2 \longrightarrow 2C_2H_5AuBr_2 + 2C_2H_5Br$$

Peste 80°C se descompune în AuBr și C_2H_5Br. Dibromura de etil-aur (III) este dimeră și, întrucît are un moment de dipol ridicat și nici nu prezintă izomerie cis-trans, s-a propus o structură asimetrică:



8.3.5.6. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Fluorura de aur (III), AuF_3, se formează prin descompunerea la cald a compusului $AuBrF_6$:

$$AuBrF_6 \longrightarrow AuF_3 + BrF_3$$

Este o pudră de culoare portocalie, care, sub acțiunea apei, se descompune instantaneu în $Au(OH)_3O$ și HF. Este un agent fluorurant energic. Cu fluorurile

metalice formează fluoruri complexe, ca de exemplu: $K[AuF_4]$, $Na[AuF_4]$, $Ag[AuF_4]$, care sînt foarte sensibile la hidroliză.

Fluorura aurului monovalent, AuF, nu s-a putut obține pînă în prezent; în caz că există este etrem de instabilă.

Clorura de aur (I), AuCl, este cea mai importantă dintre halogenurile de aur (I). Se formează, alături de $AuCl_3$, din acțiunea clorului asupra aurului. Metoda obișnuită de obținere constă în descompunerea termică a triclorurii de aur, $AuCl_3$, în condiții anhidre, la 175°C, sau în atmosferă de HCl uscat la 190°C:

$$AuCl_3 \longrightarrow AuCl + Cl_2$$

Este greu de a o obține în stare pură, deoarece, se descompune ușor la temperatură ridicată după ecuația:

$$3AuCl \longrightarrow AuCl_3 + 2Au$$

Această descompunere are loc, cu viteză mică, și la temperatura obișnuită. Îndepărtarea triclorurii de aur (III) din AuCl se poate face prin spălare cu eter, proaspăt distilat peste sodiu metalic.

Clorura de aur (I) este o combinație covalentă. În stare de vapori este dimeră, Au_2Cl_2. Se prezintă ca o pulbere de culoare galbenă. Nu se dizolvă în apă, dar este descompusă de apă cu formare de $AuCl_3$ și separare de aur metalic. O descompunere similară, dar mai lentă, are loc și sub acțiunea alcoolului, eterului sau a acetonei. Cu acidul clorhidric formează acidul tetracloroauric:

$$3AuCl + HCl \longrightarrow H[AuCl_4] + 2Au$$

Clorura de aur (I) se dizolvă într-o mică măsură în soluții concentrate de cloruri alcaline, cu formarea ionului cloroaurat (I), $(AuCl_2)^-$, care se descompune în soluție apoasă imediat, trecînd în anionul cloroaurat (III):

$$2[AuCl_2]^- \longrightarrow [AuCl_4]^- + Au$$

În stare solidă cloroaurații (I) sînt stabili. Cloroauratul (I) de potasiu, de culoare galbenă, se obține prin topirea cloroauratului (III) de potasiu:

$$K[AuCl_4] \longrightarrow K[AuCl_2] + Cl_2$$

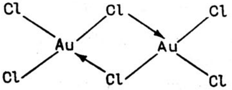
Clorura de aur (I) formează cu amoniacul lichid, complet anhidru, un amoniacat de formulă $AuCl \cdot 12NH_3$. Prin disociația termică a acestui compus rezultă o serie de amoniacați, corespunzînd formulelor: $AuCl \cdot 6NH_3$; $AuCl \cdot 4NH_3$; $AuCl \cdot 2NH_3$. S-a obținut și $AuCl \cdot 3NH_3$, precum și $AuCl \cdot NH_3$.

Clorura de aur (I) reacționează cu CO și formează AuCOCl, cristale incolore, solubile în benzen și eter. În prezența urmelor de apă se descompune în Au, CO_2 și HCl. Reacționează cu compușii Grignard dînd naștere la hidrocarburi:

$$2AuCOCl + 2RMgBr \longrightarrow R{-}R + 2Au + 2MgBrCl + 2CO$$

Clorura de aur (III), $AuCl_3$, se formează prin combinarea directă a elementelor la 200°C, din acțiunea apei de clor asupra aurului, sau prin dizolvarea aurului în apă regală. În ultimul caz se obține o soluție de acid tetracloroauric, care se evaporă la sec, și cristalele de H[AuCl] se transformă în $AuCl_3$ prin încălzire în curent de clor.

Clorura de aur (III) este diamagnetică. Formează cristale aciculare de culoare roșie-rubinie, birefrigente. Încălzită în atmosferă de clor, sub presiune, topește la 288°C. Clorura de aur este dimeră, Au_2Cl_6, atît în cristale, cît și în stare de vapori, cu aurul tetracoordinat:



Prin încălzire clorura de aur (III) suferă o disociație termică:

$$AuCl_3 \rightleftharpoons AuCl + Cl_2$$

Reacția nu este total reversibilă; prin răcire, o parte din AuCl, protejată de $AuCl_3$ cu care este acoperită, nu se mai combină cu clorul

Triclorura de aur este foarte higroscopică. În apă se dizolvă cu degajare de căldură și formarea unei soluții de culoare roșie-brună, care la diluții mai mari devine portocalie. Primul produs de interacție cu apa este $H[AuCl_3OH]$ care poate fi extras cu ajutorul eterului.

În soluție clorhidrică diluată, din măsurători de *p*H, *Bjerrum* a tras concluzia că s-ar afla următorii acizi complecși în echilibru: $H[AuCl_4]$; $H[AuCl_3OH]$; $H[AuCl_2(OH)_2]$ și $H[AuCl(OH)_3]$. Acidul care predomină pare a fi $H[AuCl_3OH]$.

Din soluțiile apoase de clorură de aur (III) se separă sub acțiunea agenților reducători aurul elementar, de exemplu:

$$2H[AuCl_3OH] + 6FeCl_2 \longrightarrow 2Au + 6FeCl_3 + 2H_2O$$

$$2H[AuCl_3OH] + 3H_2O_2 + 6KOH \longrightarrow 2Au + 6KCl + 8H_2O + 3O_2$$

Aurul din $AuCl_3$ poate fi înlocuit cu aproape toate metalele; nu numai cu cele active (Mg, Zn, Al, Fe, etc.), dar și cu cele puțin electropozitive (Ag, Pd). Chiar și platina înlocuiește aurul din soluțiile neutre de $AuCl_3$, dar nu din cele acide.

Reducerea clorurei de aur (III) poate să ducă și la separarea aurului în stare coloidală (v. 8.3.3.), dar poate să conducă și la compuși ai aurului monovalent, cum este de exemplu reacția dintre $AuCl_3$ și CO, sau reacția dintre $AuCl_3$ și iod elementar, la temperatura obișnuită:

$$AuCl_3 + 2CO \longrightarrow AuCOCl + COCl_2$$

$$AuCl_3 + 2I_2 \longrightarrow AuI + 3ICl$$

Clorura de aur (III) formează numeroşi produşi de adiţie cu diferiţi compuşi anorganici sau organici, cum sînt de exemplu: $AuCl_3 \cdot NOCl$; $AuCl_3 \cdot SCl_4$; $AuCl_3 \cdot PCl_5$; $AuCl_3 \cdot C_5H_5N$; $AuCl_3 \cdot [C_2H_4(NH_2)_2]_2$; $AuCl_3 \cdot R_2S$; $AuCl_3 \cdot PR_3$ etc.

Acidul tetracloroauric (III), $H[AuCl_4] \cdot nH_2O$, se formează din acţiunea acidului clorhidric asupra unei soluţii apoase de $AuCl_3$, sau prin dizolvarea aurului în apă regală ce conţine un exces de HCl şi de aur, pentru ca tot HNO_3 să se descompună. Prin evaporarea soluţiei se separă ace lungi galbene, foarte higroscopice, cu gust amar, corespunzînd formulei $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$. Se admite că s-ar forma şi hidratul $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$. Acidul cloroauric (III), poate fi extras din soluţie cu eter. Aşa numita clorură de aur din comerţ este în realitate acid cloroauric (III). Proprietăţile chimice ale soluţiilor apoase de acid cloroauric (III) seamănă cu cele pe care le prezintă $AuCl_3$ în mediu de acid clorhidric.

De la acidul $H[AuCl_4]$ derivă numeroase săruri, cloroauraţi (III), de formulă generală $M^{I}[AuCl_4]$ sau $M^{II}[AuCl_4]_2$. Acestea se prepară prin introducerea unei cantităţi calculate de clorură metalică într-o soluţie de $H[AuCl_4]$ şi evaporarea ulterioară a soluţiei pînă cînd cristalizează cloroauratul (III). Cea mai importantă sare este cloroauratul (III) de sodiu, $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ numită, impropriu, sare de aur. Se prezintă în cristale mari rombice, galbene-portocalii, stabile pînă la 100°C. Se dizolvă în apă şi în eter. Din eter cristalizează tot cu 2 molecule de apă. Se întrebuinţează în tehnica fotografică. Cloroauratul (III) de potasiu formează doi hidraţi: $K[AuCl_4] \cdot 2H_2O$, cristale rombice, galbene, care se separă din soluţie clorhidrică diluată, şi $K[AuCl_4] \cdot 1/2H_2O$, ace monocline galbene-deschise, care se separă din soluţie concentrată de acid clorhidric. Ambii hidraţi pierd complet apa la 100°C. Tetracloroauraţii de rubidiu şi de cesiu, $Rb[AuCl_4]$, $Cs[AuCl_4]$, se separă fără apă de cristalizare, iar cel de amoniu cristalizează cu două molecule de apă, $NH_4[AuCl_4] \cdot 2H_2O$. Se cunoaşte un mare număr de săruri ale acidului tetracloroauric cu bazele organice.

Bromura de aur (I), AuBr, se aseamănă mult cu AuCl, atît prin modul de obţinere cît şi prin proprietăţi. Se poate obţine prin încălzirea tribromurei de aur sau prin descompunerea în vid a acidului tetrabromoauric:

$$AuBr_3 \xrightarrow{\sim 160°C} AuBr + Br_2$$

$$H[AuBr_4] \longrightarrow AuBr + HBr + Br_2$$

Bromura de aur este de culoare galbenă-deschisă. Prin încălzire se descompune în elemente. Sub acţiunea apei sau a acidului bromhidric au loc următoarele reacţii de disproporţionare:

$$3AuBr \xrightarrow{(H_2O)} AuBr_3 + 2Au$$

$$3AuBr + HBr \longrightarrow H[AuBr_4] + 2Au$$

Bromura de aur (I) se dizolvă în soluţii de bromuri alcaline, cu formarea ionului complex $[AuBr_2]^-$, care, prin disproporţionare, se transferă imediat în $[AuBr_4]^-$.

Bromura de aur (III), $AuBr_3$, se formează prin acțiunea directă a bromului lichid, a vaporilor, sau a apei de brom, asupra aurului. Cristalizează în plăci negre strălucitoare, puțin higroscopice. Din determinări ebulioscopice, făcute în brom lichid, s-a stabilit că este dimeră, Au_2Br_6. Prezintă mare analogie cu $AuCl_3$ în ceea ce privește proprietățile.

Bromura de aur (III) adiționează acidul bromhidric pentru a forma acidul tetrabromoauric, $H[AuBr_4] \cdot nH_2O$, în care $n = 6$ sau 4. Acesta se prezintă în cristale roșii, care topesc la 27°C. Prin încălzire cu apa hidrolizează și formează compusul $H[AuBr_3OH]$. Tetrabromoaurații (III) se prepară similar cu tetracloroaurații (III). Sînt săruri de culoare roșie sau brună, bine cristalizate, unele conținînd apă de cristalizare. Sînt mai puțin solubile în apă decît cloroaurații (III) și mai solubile în alcool. Studiul roentgenografic al tetrabromoauratului (III) de potasiu ,$K[AuBr_4] \cdot 2H_2O$, a confirmat cifra de coordinație patru a aurului în acest compus; atomul de aur și cei patru atomi de brom care-l înconjoară se află în acelaș plan.

Iodura de aur (I), AuI, spre deosebire de celelalte monohalogenuri, se poate prepara prin sinteză directă, din acțiunea iodului solid, a vaporilor de iod, sau a unei soluții de iod în iodură de potasiu (ori în CCl_4]), asupra aurului. Iodura de aur (I) se formează și în reacțiile din care ne-am aștepta să rezulte AuI_3, cum sînt de exemplu reacțiile:

$$Au_2O_3 + 6HI \longrightarrow 2AuI + 3H_2O + 2I_2$$

$$AuCl_3 + 3KI \longrightarrow AuI + 3KCl + I_2$$

Iodura de aur (I) se prezintă în foițe de culoare galbenă ca lămîia. Structura rețelei nu se cunoaște. Din calcule energetice se deduce că AuI, în stare solidă, este un compus covalent.

Iodura de aur (I) se descompune foarte încet la temperatura camerei; cu creșterea temperaturii începe să se descompună, și la 190°C este total disociată în aur și iod. Este puțin solubilă în apă, din care cauză nu se descompune la rece, dar la fierbere apa o descompune complet. Se dizolvă ușor în soluții de HI sau de ioduri alcaline, formîndu-se, probabil, inițial ionul $[AuI_2]^-$, care trece imediat în iodoaurat (III), $[AuI_4]^-$.

Față de diferiți reactivi chimici iodura de aur (I) se comportă ca și cum ar fi un amestec de Au și I_2. Cu clorul și cu bromul formează trihalogenurile respective de aur și eliberează iod. Cu KOH se formează KI și KIO_3, iar aurul se separă. Soluțiile de amoniac descompun AuI în metal și iodură de amoniu.

Iodura de aur (I) formează cu PH_3 un produs de adiție foarte stabil; $H_3P \longrightarrow AuI$. Cu amoniacul formează compuși de adiție similari cu cei pe care îi formează AuCl și AuBr.

Iodura de aur (III), AuI_3(?), nu s-a izolat pînă în prezent. Chiar dacă admitem că se formează în primul moment în interacția dintre o soluție de $AuCl_3$ și o soluție de KI, se descompune imediat în AuI și I_2.

Mai stabil este *acidul tetraiodoauric*, $H[AuI_4]$, care se formează prin dizolvarea aurului fin divizat într-o soluție de iod în acid iodhidric. Tetraiodoauratul de potasiu, $K[AuI_4]$, cristalizează în prisme lungi negre, strălucitoare, care pierd iod la 66°C lăsînd un reziduu de aur și KI.

Cianura de aur (I), AuCN, se formează din acțiunea acidului cianhidric asupra hidroxidului de aur (III), sau prin încălzirea cu HCl a unei soluții de cianoaurat (I) de sodiu:

$$Na[Au(CN)_2] + HCl \longrightarrow AuCN + NaCl + HCN$$

Cea mai veche metodă de obținere a cianurii de aur (I) constă în amestecarea unei soluții de $AuCl_3$ cu o soluție de KCN, luate în cantități stoechiometric necesare.

Cianura de aur (I) se prezintă în plăcuțe microscopice hexagonale, de culoare galbenă. Din studiile făcute cu raze X s-a dedus o structură liniară în lanț:

$$\longrightarrow Au{-}C{\equiv}N \longrightarrow Au{-}C{\equiv}N \longrightarrow Au{-}C{\equiv}N \longrightarrow$$

Cianura de aur se descompune la cald în aur și cian. Fiind insolubilă, nu este descompusă de apă, nici de acizi diluați și nici de H_2S. Se dizolvă ușor în soluții de cianuri alcaline, cu formare de cianoaurați (I) stabili. Cianura de aur (I) se dizolvă și în soluții de sulfură de amoniu, de tiosulfat de sodiu, de KOH concentrat fierbinte, cu formare de combinații complexe.

Cianura de aur (III), Au $(CN)_3 \cdot 3H_2O$. Dacă la o soluție de cianoaurat (III) de potasiu se adaugă $H_2[SiF_6]$, se evaporă încet, reziduul se extrage cu alcool și apoi se lasă să se evapore soluția alcoolică, se separă cristale incolore ale trihidratului cianurii de aur (III), $Au(CN)_3 \cdot 3H_2O$, solubil în apă, alcool și eter.

Acidul tetracianatoauric, $H[Au(CN)_4]$, nu se cunoaște, dar se cunosc săruri ale acestui acid. Tetracianatoauratul (III) de potasiu, $K[Au(CN_4)] \cdot$ $\cdot 1\,{}^1/_2\,H_2O$, cristalizează prin concentrarea unei soluții apoase de $AuCl_3$ și KCN. Se prezintă în plăci incolore, ușor solubile în apă. Prin încălzire la 200°C pierde apa de cristalizare, iar la încălzire mai puternică se descompune în dicianoaurat (I) și cian:

$$K[Au(CN)_4] \longrightarrow K[Au(CN)_2] + (CN)_2$$

Dicianatoaurații (I) sub acțiunea halogenilor se transformă în dihalogeno-dicianatoaurați (III), de formulă generală $M^{I}[AuX_2(CN)_2]$, unde $X = Cl$, Br, I.

Tiocianatul de aur (I), AuSCN, se prepară prin încălzirea menajată a compusului $(C_2H_5)_2AuSCN$. Este o pulbere incoloră, insolubilă în toți solvenții. Încălzită la 140° C se descompune.

Acidul complex $H[Au(SCN)_2]$ se formează din acțiunea unei soluții de KSCN asupra acidului $H[AuCl_4]$, în prezență de sulfit de sodiu, și ulterioară acidulare. În soluție apoasă ionul $[Au(SCN)_2]^-$ suferă o descompunere reversibilă:

$$3[Au(SCN)_2]^- \rightleftharpoons [Au(SCN)_4]^- + 2Au + 2SCN^-$$

Acidul $H[Au(SCN)_2]$ prin neutralizare cu $KHCO_3$ în exces formează ditiocianatoauratul (I) de potasiu, $K[Au(SCN)_2]$, iar prin neutralizare cu NH_3 se formează $NH_4[Au(SCN)_2]$. Ambele săruri sînt incolore și se descompun prin încălzire.

Acidul tetratiocianatoauric, $H[Au(SCN)_4] \cdot 2H_2O$, se poate prepara lăsînd să acţioneze o soluţie sulfurică de NaSCN asupra unei soluţii de $H[AuCl_4]$. Se prezintă în cristale de culoare roşie-închisă, stabile la aer. Sub acţiunea apei hidrolizează. Tiocianatoauraţii (III) $K[Au(SCN)_4]$, $Na[Au(SCN_4)]$ şi $NH_4[Au(SCN)_4]$ sînt puţin solubili în apă.

Tiocianatul de aur (III) nu a putut fi obţinut pînă în prezent.

8.3.5.7. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Săruri simple ale aurului monovalent cu oxoacizii nu s-au putut izola. Se cunosc cîteva săruri ale unor oxoacizi cu cationi complecşi ai aurului (I), cum sînt, de exemplu: azotatul de bis (tiouree)-aur (I), $[Au(N_2H_4CS)_2]NO_3 \cdot 3H_2O$ şi azotatul de bis (etilen-tiouree)-aur(I), $[Au(C_2H_4N_2H_2CS)_2]NO_3$. Se cunosc, de asemenea, unele specii complexe ale Au(I) cu oxoioni, cum ar fi $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ sau $[Au(SO_3)_2]^{3-}$.

Tiosulfatoauratul (I) *de sodiu*, $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$, se formează prin adăugarea unei soluţii de $Na_2S_2O_3$ la o soluţie de $AuCl_3$:

$$2AuCl_3 + 8Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2Na_3[Au(S_2O_3)_2] + 2Na_2S_4O_6 + 6NaCl$$

Se prezintă în prisme lungi, incolore, care la întuneric se păstrează timp de mai multe luni. La 150°C pierde apa de cristalizare, pe care o fixează din nou la temperatura camerei, în aer umed. La temperatură foarte ridicată, se descompune în aur elementar şi sulfat de sodiu. Este foarte solubil în apă şi insolubil în alcool absolut şi în eter. Cu HCl şi H_2SO_4 diluat nu degajă SO_2 şi nu se separă sulf, ceea ce dovedeşte că în soluţie nu apar ioni liberi $S_2O_3^{2-}$. Reducătorii obişnuiţi ai sărurilor de aur ($SnCl_2$, $FeSO_4$, $H_2C_2O_4$) nu precipită metalul. Aceste comportări dovedesc caracterul complex şi deosebita stabilitate a tiosulfatoauratului (I) de sodiu.

Tiosulfatoauratul (I) de bariu, $Ba_3[Au(S_2O_3)_2]_2 \cdot 6H_2O$, se prezintă în ace incolore, puţin solubile în apă. Prin tratare cu acid sulfuric pune în libertate acidul complex $H_3[Au(S_2O_3)_2]$ care nu a putut fi cristalizat, şi care formează cu unele baze organice produşi de adiţie.

Tiosulfatoauraţii (I) au fost mult studiaţi, deoarece se întrebuinţează în tratamentul tuberculozei, alături de antibiotice, în special tiosulfatoauratul (I) de sodiu.

Săruri de aur (III) ale oxoacizilor, cum sînt: sulfatul de aur (III) şi azotatul de aur (III), sînt stabile numai în soluţii concentrate ale acizilor respectivi. Prin diluare cu apă are loc o scindare hidrolitică, cu separare de hidroxid de aur (III).

Acidul disulfatoauric (III), $HAu(SO_4)_2$, se formează prin dizolvarea hidroxidului de aur (III), proaspăt preparat, în H_2SO_4 concentrat fierbinte. Nu pare să fie un acid complex; în soluţie este mult disociat, cu punere în libertate de ioni Au^{3+}. Sarea de potasiu, $KAu(SO_4)_2$, se formează prin adăugare de $KHSO_4$ la o soluţie de hidroxid de aur (III) în H_2SO_4 concentrat şi evaporare la 200°C. Este o pudră cristalină de culoare galbenă deschisă.

Sulfatul acid de auril, $AuO \cdot HSO_4$, se obține prin evporarea la sec a unei soluții de oxid de aur (III) hidratat în HNO_3 și reluarea reziduului cu H_2SO_4 la 200°C. Este o pulbere cristalină de culoare galbenă, foarte hidroscopică, care este descompusă de apă în oxid de aur (III) hidratat și H_2SO_4.

Acidul tetranitratoauric, $H[Au(NO_3)_4] \cdot 3H_2O$, se separă prin concentrarea unei soluții de hidroxid de aur în HNO_3 concentrat (d = 1,492), în prezența unui deshidratant (CaO și NaOH). Se prezintă în cristale octaedrice de culoare galbenă, cu punctul de topire 72—73°C. Se cunosc diferite săruri ale acestui acid. Tetranitratoauratul (III) de potasiu, $K[Au(NO_3)_4]$ se formează prin tratarea acidului cu KNO_3 în proporție de mol/mol. Se prezintă în cristale romboedrice galbene-aurii, strălucitoare. Dacă la acidul tetranitratoauric se adaugă KNO_3 în proporție de 1 mol/2 moli KNO_3, se formează compusul căruia i s-a atribuit formula $K_2H[Au(NO_3)_6]$.

Se cunosc anioni complecși ai aurului trivalent și cu alți oxoacizi, cum sînt: $[Au(SO_3)_4]^{5-}$, $[Au(CH_3COO)_4]^-$, $[AuP_2O_7]^-$, $[Au(TeO_6)_2]^{9-}$ care au fost identificați sub formă de săruri, în deosebi de sodiu sau potasiu. Multe din aceste săruri se separă din soluție sub formă de hidrați, cum sînt: $K_5[Au(SO_3)_4] \cdot 5H_2O$; $Na_5[Au(SO_3)_4] \cdot 14H_2O$; $Na_6H_3[Au(TeO_6)_2] \cdot 14H_2O$.

Seleniatul de aur (III), $Au_2(SeO_4)_3$, se formează prin dizolvarea aurului în H_2SeO_4 la o temperatură cuprinsă între 230 și 300°C. Se prezintă în mici cristale galbene, insolubile în apă, solubile în H_2SeO_4 concentrat fierbinte, din care precipită prin răcire. Seleniatul de aur este descompus de HCl în $AuCl_3$ și H_2SeO_3.

8.3.5.8. COMBINAȚII COMPLEXE

Chimia aurului, în toate stările de oxidare, este, în primul rînd, aceea a combinațiilor complexe.

Aurul (I) în majoritatea combinațiilor complexe pe care le formează are cifra de coordinație 2 și o structură liniară. În soluție apoasă nu poate exista decît sub formă de complecși. Cele mai stabile specii în mediu apos sînt $[Au(CN)_2]^-$ și $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$. Constanta de stabilitate a speciei $[Au(CN)_2]^-$ este $4 \cdot 10^{28}$. S-a putut obține și acidul liber, $H[Au(CN)_2]$, din acțiunea acidului sulfuric asupra cianauratului (I) de bariu, $Ba[Au(CN)_2]_2$. Ionul $[AuCl_2]^-$ este stabil numai în soluție ce conține un exces de ioni Cl^-, iar ionul $[AuBr_2]^-$ este și mai puțin stabil.

Compușii aurului (I), în special halogenurile, formează, mai ușor decît compușii aurului (III), complecși cu amoniacul. Aceștia sînt însă mult mai puțin stabili decît complecșii pe care îi formează cuprul sau argintul cu amoniacul.

S-au preparat numeroși complecși care conțin drept liganzi fosfine sau arsine substituite, precum și R_2S, de tipul: $R_3P \longrightarrow AuX$; $R_3As \longrightarrow AuX$; $R_2S \longrightarrow AuX$, unde R = *alchil* sau *aril*, iar X = Cl, Br, I. Spre deosebire de compușii corespunzători de Cu(I) sau de Ag(I), care sînt polimeri, cu metalul tetracoordinat, aceștia sînt în general monomeri.

Trialchil-fosfinele reduc $AuCl_3$ în mediu de eter și formează cristale de R_3PAuCl. Compușii de acest tip, în care $R = C_6H_5(Ph)$, reacționează cu sarea de sodiu a unui metal-carbonil, pentru a forma compuși ce conțin legătura metal-metal:

$Ph_3P \rightarrow AuCl + NaCo(CO)_4 \longrightarrow Ph_3P \rightarrow Au—Co(CO)_4 + NaCl$. Legătura Au-metal se găsește și în combinațiile: $Ph_3P \longrightarrow Au—Mn(CO)_5$ și $Ph_3P \longrightarrow$ $\longrightarrow Au—Fe(CO)_4$. În combinația $[Fe(Au \longleftarrow PPh_3)_2(CO)_4]$, obținută în ultima vreme, doi atomi de aur (I) se află coordinați la același atom metalic.

În combinația complexă cu diarsină $[Au(diars)_2]I$, aurul (I), are cifra de coordinație patru și cationul prezintă o structură tetraedrică.

Aurul (III) este izoelectronic cu Pt(II) și combinațiile lor prezintă multe similitudini structurale. Aurul (III) se deosebește de Pt(II) prin afinitatea mai mare pentru liganzi ce conțin oxigen ca atom donor.

Cea mai mare parte din combinațiile aurului trivalent sînt combinații complexe și sînt agenți oxidanți energici. Cifra de coordinație caracteristică aurului (III) este patru, așa cum s-a văzut în speciile anionice $[AuF_4]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[AuCl_3OH]^-$, $[AuBr_4]^-$, $[Au(CN)_4]^-$, $[Au(CN)_2X_2]^-$, $[Au(SCN)_4]^-$, $[Au(NO_3)_4]^-$ etc., de la care se cunosc numeroase săruri. Chiar și în halogenurile simple $AuCl_3$ și $AuBr_3$, care sînt dimere, Au_2Cl_6, Au_2Br_6, aurul (III) este tot tetracoordinat. Geometria compușilor tetracoordinați ai aurului (III) este plană.

Se cunosc numeroși complecși cationici tetracoordinați ai aurului (III), ca de exemplu: $[AuCl_2py_2]Cl$, $]AuCl_2phen]Cl$, $[AuCldien]Cl_2$($dien$ = dietilentriamina) etc.

Din interacția tetracloroauratului (III) de sodiu cu diarsine ca agenți chelatizanți, în prezență de NaI, s-au obținut speciile cationice: $[Au(diars)_2I_2]^+$, $[Au(diars)_2I]^{2+}$ și $[Au(diars)_2]^{3+}$. Se pare că în aceste specii Au (III) este *hexa-*, *penta-* și respectiv *tetra*coordinat, cu structură respectiv octaedrică, bipiramidă trigonală și plană.

9

GRUPA II A
(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Caractere generale. Grupa II A a sistemului periodic cuprinde elementele: beriliu, magneziu, calciu, stronțiu, bariu și radiu. Este cunoscută și sub denumirea de grupa metalelor alcalino-pămîntoase, deoarece prezintă proprietăți ce le apropie atît de metalele alcaline, cît și de metalele din grupa III A, numite în trecut metale pămîntoase.

Din tabelul 9.1, în care sînt trecute proprietățile fizice mai importante ale metalelor din grupa II A, se observă că energiile necesare expulzării primului electron, cu formarea ionilor gazoși M^+, sînt mult mai mici decît energiile de ionizare necesare formării ionilor gazoși M^{2+}. Cu toate acestea, metalele din grupa II A prezintă în toate combinațiile pe care le formează starea de oxidare II. Explicația rezidă în energia de rețea mult mai mare a cristalelor care conțin ioni divalenți și în energia de hidratare mai mare a acestor ioni. Anumiți compuși monovalenți, descriși în literatura mai veche, nu pot exista în condițiile obișnuite de temperatură și de presiune. Sînt indicații numeroase numai pentru posibilitatea existenței ionilor monovalenți

Tabelul 9.1

Proprietăți fizice ale elementelor din grupa II A

Proprietate \ Element	Beriliu Be	Magneziu Mg	Calciu Ca	Stronțiu Sr	Bariu Ba	Radiu Ra
Numărul atomic	4	12	20	38	56	88
Masa atomică	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	226,04
Configurația electronică	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Rn]7s^2$
Structura cristalină	hexagonal compactă		sau cubică compactă	cubică compactă	cubică centrată intern	
Volumul atomic la 20°C ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	4,85	14,00	26,1	34,0	38,3	45,2
Densitatea la 20°C ($g \cdot cm^{-3}$)	1,86	1,75	1,55	2,60	3,61	$\sim$4,45
Raza metalică (A°)	1,12	1,60	1,97	2,15	2,22	$\sim$2,46

Tabelul 9.1 (continuare)

Proprietate \ Element	Beriliu Be	Magneziu Mg	Calciu Ca	Stronțiu Sr	Bariu Ba	Radiu Ra
Raza covalentă după *Pauling* (A°)	1,06	1,40	—	—	—	—
Raza ionică, M^{2+}, după *Pauling* (Å)	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	1,40
Duritatea (în scara Mohs)	6—7	2,5—3	2,2—2,5	~2	2	
Temperatura de topire (°C)	1285	651	851	800	850	960
Temperatura de fierbere (°C)	2970	1107	1439	1366	1696	—
Căldura specifică la 20°C ($cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,397	0,246	0,168	0,074	0,066	
Conductivitatea termică la 0°C ($cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,38	0,38	0,30			
Rezistivitatea la 0°C ($\mu\Omega \cdot cm$)	6,60	4,60	4,30	30,70	60	
Conductivitatea electrică (Hg = 1)	10,4	20,4	21,8	3	1,5	
Electronegativitatea (după *Pauling*)	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Energia de ionizare (eV):						
$M \xrightarrow{-e^-} M^+$	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,28
$M^+ \xrightarrow{-e^-} M^{2+}$	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95	10,10
$M^{2+} \xrightarrow{-e^-} M^{3+}$	153,9	79,4	51,1	42,98	36,75	34,26
Potențialul normal, E°, la 25°C(V):						
M/M^{2+}	1,85	2,37	2,87	2,89	2,90	2,92
Energia de hidratare a ionului gazos M^{2+} ($kcal \cdot mol^{-1}$)	570	460	395	355	305	
Abundența elementului în scoarța pămîntului, în % de greutate (parametrii Clark)	$6 \cdot 10^{-4}$	1,94	3,4	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-12}$

Mg^+ în soluție. Energiile necesare expulsării celui de-al treilea electron sînt foarte mari încît nu pot fi furnizate de nici un proces chimic; în consecință metalele alcalino-pămîntoase nu pot forma compuși trivalenți.

Avînd doi electroni de valență, elementele din grupa II A formează rețele metalice în care atomii sînt mai strîns legați decît în rețelele metalelor alcaline. Din această cauză, punctele de topire și de fierbere sînt mult mai ridicate, iar duritățile mai mari. Densitățile sînt mai mari decît cele ale metalelor alcaline, fără a depăși valoarea 5, încît fac parte din grupa metalelor ușoare.

Ionii M^{2+} ai matelalelor din grupa II a sînt mult mai mici decît ionii izoelectronici M^{+} ai metalelor alcaline. De la calciu la radiu se observă o creștere lină a razelor ionice, acestea fiind foarte apropiate între ele (v. tabelul 9.1), și mult mai mari decît razele ionice ale beriliului și magneziului. Raza ionică a beriliului este aproximativ de două ori mai mică decît cea a magneziului și de 3,2 ori mai mică decît cea a calciului. Ionii M^{2+} avînd dimensiuni mai mici decît ionii metalelor alcaline și sarcină mai mare, au o acțiune polarizantă mai puternică. Totuși, acțiunea polarizantă nu este suficient de mare pentru a juca un rol important în natura legăturilor pe care le formează. Cu excepția beriliului, și într-o oarecare măsură a magneziului, toate elementele din grupa II A formează compuși cu caracter predominant ionic.

Beriliul, din cauza structurii electronice simple pe care o are, din cauza potențialului de ionizare ridicat, a energiei de sublimare mari și a razei ionice mici, are o comportare chimică mult diferită de a celorlalte elemente din grupă. În compușii anhidri ai beriliului predomină caracterul covalent al legăturii; formează legături hibride sp. Nici magneziul nu este în strînsă legătură cu elementele mai grele, căci are de asemenea tendința de a forma legături covalente, deși într-o mult mai mică măsură decît beriliul. Asemănare mare se constată în deosebi între elementele Ca, Sr, Ba, Ra, singurele care se încadrează de fapt în denumirea de metale alcalino-pămîntoase. Acestea formează o serie strîns legată, la care proprietățile fizice și chimice, atît ale elementelor cît și ale combinațiilor lor, variază sistematic cu creșterea numărului atomic, la fel ca în grupa I A.

Chimia beriliului prezintă multe analogii cu cea a aluminiului; are o reactivitate redusă față de acizi, în special față de HNO_3; hidroxidul de beriliu este amfoter și formează berilați, similari cu aluminații; sărurile de beriliu sînt puternic hidrolizate în soluție și formează cu BeO săruri bazice. Această analogie diagonală se datorește faptului că raportul dintre sarcina și raza ionului Be^{2+} este aproape egal cu raportul dintre sarcina și raza ionului Al^{3+} ($\cong 6$). Magneziul prezintă anumite asemănări cu zincul. Caracterele tipice ale grupei apar la al treilea element, la calciu.

Energia de hidratare a ionilor M^{2+} scade în grupă cu creșterea razei ionice și odată cu aceasta scade și solubilitatea compușilor (sulfați, azotați, cloruri). De exemplu, solubilitatea sulfaților variază în funcție de natura cationului în sensul $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Sulfatul de beriliu și sulfatul de magneziu sînt mult mai solubili, deoarece energia de hidratare a ionilor Be^{2+} și Mg^{2+} este mult mai mare. De asemenea, și oxalații de beriliu și de magneziu sînt solubili în apă, pe cînd oxalații de calciu, stronțiu și bariu sînt greu solubili. Energia de hidratare a ionului Be^{2+} este mai mare decît a ionului Mg^{2+} și aceasta explică faptul că fluorura de beriliu, BeF_2, este solubilă în apă, pe cînd MgF_2 este insolubilă.

Cu creșterea sarcinii și micșorarea razei ionice, crește tendința elementelor din grupa II A de a forma combinații complexe, tendință care este foarte slabă la metalele alcaline. Deosebit de accentuată este această tendință la beriliu, a cărui rază ionică mică favorizează formarea de compuși coordinativi stabili. După beriliu, cele mai numeroase combinații complexe le formează magneziul. În combinațiile complexe beriliul manifestă cifra de coordinație

patru, în care intervin orbitalii hibrizi sp^3 ai ionului Be^{2+}. Aranjarea liganzilor în aceste combinații este tetraedrică. Beriliul nu poate prezenta o cifră de coordinație mai mare, deoarece stratul L nu conține orbitali d. În minerale beriliul apare tetracoordinat, la fel ca siliciul, și, avînd raza ionică apropiată de raza ionului Si^{4+}, poate să-l înlocuiască parțial în tetraedrele SiO_4, formînd berilosilicați. În crisoberil, Al_2BeO_4, a avut loc o înlocuire totală a ionilor Si^{4+} din olivină cu ioni Be^{2+}. Spre deosebire de beriliu, magneziul care are electronii de valență în stratul M, ce conține și orbitali d, formează compuși cu cifra de coordinație șase, cu hibridizare sp^3d^2.

Istoric. Anumiți compuși naturali ai beriliului (smaragdul, crisoberilul, acvamarinul) s-au cunoscut din cele mai vechi timpuri (aproximativ 2000 de ani î.e.n.). În anul 1798 *Vauquelin* obține din mineralul beril un nou oxid, confundat pînă atunci cu oxidul de aluminiu, și pe care îl numește *gluciniu*, din cauza gustului dulce al sărurilor pe care le formează. Denumirea de gluciniu pentru elementul beriliu s-a păstrat în Franța pînă în prezent. Metalul a fost obținut 30 de ani mai tîrziu, de către *Wöhler* în Germania și de *Bussy* în Franța. Importanța beriliului pentru tehnică a fost recunoscută însă numai în al treilea deceniu al secolului nostru, după ce s-a pus la punct tehnica electrolizei topiturilor la temperaturi ridicate (peste 1300°C) și cu această ocazie beriliul a putut fi obținut la scară industrială.

La sfîrșitul secolului al XVII-lea, din reziduurile uscate ale apelor sărate din Epsom (Anglia) s-a obținut pentru prima oară sulfatul de magneziu (sarea amară). Cam în același timp s-a pus în comerț preparatul *magnezia usta*, cunoscut sub denumirea de *pămîntul* (oxidul) sării amare. Magneziul metalic a fost obținut în anul 1808 de *Davy*, pe cale electrolitică, iar în stare pură a fost obținut în 1830 de *Bussy*.

Compușii naturali ai calciului, calcarul și gipsul, au fost cunoscuți de popoarele lumii antice. Calciul metalic a fost obținut însă pentru prima oară abia în anul 1808 de *Davy*, prin electroliza clorurii de calciu topite, cu un catod de mercur și ulterioară distilare în vid a amalgamului de calciu.

La sfîrșitul secolului al XVIII-lea, medicul scoțian *Crawford*, precum și alți cercetători, au obținut din mineralul numit stroțianit (aflat în apropierea localității Stronțian din Scoția), pe care îl considerau un mineral de bariu, un nou oxid (*pămînt*), diferit de oxidul de bariu. În anul 1808 *Davy* obține prin electroliza acestui oxid un nou metal, pe care îl numește stronțiu. În stare relativ pură, stronțiul a fost preparat mult mai tîrziu (1855), de către *Bunsen* și *Matthiessen*, prin electroliza clorurii de stronțiu topite, cu un mic adaus de clorură de amoniu.

Baritina a fost primul compus al bariului, descoperit la începutul secolului al XVII-lea, de către un alchimist din Bologna, numit *Casciorolus*. Acesta a observat că baritina, din care spera să obțină aur, prin calcinare cu substanțe organice devine fosforescentă. Compoziția baritinei a fost lămurită în 1774 de *Scheele*, Bariul metalic a fost obținut în 1810 de către *Berzelius* și *Pontin*, sub formă de amalgam, prin electroliza hidroxidului de bariu. În același timp reușește și *Davy* să obțină amalgamul de bariu, iar din acesta separă metalul, căruia îi dă numele de bariu, după cuvîntul grecesc „baros“ care înseamnă greu.

Descoperirea ultimului element din grupa II A, radiul, a fost făcută în anul 1898 de către *Pierre* și *Maria Curie*, în colaborare cu *G. Bemont.* Studiind minereurile de uraniu (pehblenda), provenite de la *Ioachimov* (Cehoslovacia), au constatat că acestea erau de 3—4 ori mai radioactive decît uraniul metalic. Ei au atribuit această anomalie prezenței unor metale, necunoscute încă, mult mai puternic radioactive decît uraniul. Pe baza unor cercetări chimice minuțioase, efectuate pe o mare cantitate de minereu, aplicînd metoda cristalizării fracționate, au observat că radioactivitatea se concentra în fracțiunea de clorură de bariu. Examenul spectral al acestei fracțiuni i-a permis lui *Demarcay* să remarce o radiație de lungime de undă 3815 Å, care nu putea fi atribuită nici unuia din elementele cunoscute. Cîțiva ani mai tîrziu, *Maria Curie* a reușit să obțină clorura de radiu pură și să determine masa atomică a noului element, pe care l-a numit radiu, din cauza proprietăților puternic radioactive pe care le prezintă. Radiul metalic a fost obținut prima dată în 1910 de *Debierne*.

9.1. STARE NATURALĂ

Cu excepția berilului și a radiului, elementele din grupa II A se găsesc în mari cantități în natură. Fiind foarte reactive, apar numai sub formă de combinații, îndeosebi sub formă de carbonați, sulfați și silicați. Calciul este unul din elementele cele mai abundente din scoarța pămîntului, ocupînd al cincilea loc, după oxigen, siliciu, aluminiu și fier, iar magneziul ocupă locul opt, urmînd imediat după potasiu (v. 7.1.).

Beriliul. Face parte din categoria elementelor rare și extrem de dispersate, cu toate că cele mai răspîndite elemente în litosferă sînt cele situate la începutul sistemului periodic, cu numere atomice mici. Litiul, beriliul și borul nu se încadrează în această regulă; sînt așa-zisele elemente deficitare. Deficitul se explică prin stabilitatea redusă a nucleelor lor atomice, fapt care se manifestă prin ușurința cu care acestea se dezintegrează prin bombardare cu particule rapide, (neutroni, protoni, particule α). Dezintegrarea are loc și în condiții naturale, ducînd la transformarea nucleelor instabile în altele mai stabile. În sprijinul acestei explicații vine faptul că beriliul este un element rar și în atmosfera solară și stelară, însă este relativ mai abundent în materia interstelară rece, unde astfel de reacții nucleare nu sînt favorizate.

În scoarța pămîntului, beriliul s-a concentrat în magma reziduală, în timpul solidificării maselor de roci topite, încît se întîlnește frecvent în filoanele pegmatitice. Această concentrare în magmele reziduale, adesea sub formă de cristale mari de beril, este foarte valoroasă, deoarece a permis ca acest element să fie mai accesibil decît ar fi sugerat concentrația sa mică în scoarța pămîntului (v. tabelul 9.1). Cele mai importante minerale de beriliu sînt cele descrise mai jos.

Berilul, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, cu un conținut de 4,5—5% Be, se prezintă sub formă de prisme hexagonale, cu o structură reticulară deosebit de interesantă. De obicei apare sub formă de cristale translucide, ce pot atinge dimensiuni

impresionante, chiar pînă la 5 m lungime. Se întîlnesc și varietăți transparente de beril, cum sînt: *smaragdul*, colorat în verde, din cauza urmelor de Cr_2O_3; *acvamarinul*, colorat în albastru deschis; *heliodorul*, de culoare galbenă, cu un mic conținut de oxid de fier, și *vorobievitul*, de culoare roz, ce conține mici cantități de cesiu. Aceste varietăți, transparente și frumos colorate, se întrebuințează ca pietre prețioase. Cele mai importante zăcăminte de beril se găsesc în Republica Malgașă, Columbia, Brazilia, Argentina, Canada, S.U.A., India, U.R.S.S., Egipt, Anglia, Norvegia, Finlanda.

Crisoberilul, $BeAl_2O_4$, cristalizează în sistemul rombic. Nu este izomorf cu spinelii. În celula elementară ionii de beriliu sînt înconjurați tetraedric de patru ioni de oxigen, iar ionii de aluminiu de șase ioni de oxigen. Se caracterizează printr-o duritate mai mare decît cea a berilului. Crisoberilul este de obicei galben, galben-verzui, mai rar incolor. O varietate care conține crom poartă numele de *alexandrit*, este de culoare verde ca smaragdul și se întrebuințează ca piatră prețioasă.

Dintre celelalte minerale de beriliu, mai rar întîlnite, menționăm: *fenacitul*, $Be_2(SiO_4)$, *helvinul*, $Mn_8[(BeSiO_4)_6S_2]$, *euclasul*, $Be_2Al_2[Si_2O_8(OH)_2]$, *gadolinitul*, $Be_2FeY_2Si_2O_{10}$, *leucofanitul*, $CaNaBeSi_2O_6F$ și *bromelitul*, BeO. Se cunosc aproximativ 30 de minerale care conțin beriliu, dar majoritatea constituie numai curiozități mineralogice. Singurul mineral, prelucrat la scară industrială, este berilul.

Magneziul. Este un component important al litosferei, unde apare, în principal, sub formă de silicați. Se întîlnește frecvent și sub formă de alți compuși, îndeosebi sub formă de săruri simple sau duble. Ionii Mg^{2+} apar în apă alcătuind împreună cu ionii Ca^{2+} duritatea apei. În izvoarele minerale amare se găsesc cantități importante de magneziu sub formă de sulfat de magneziu. Apa de mare conține, în medie 0,3% $MgCl_2$, 0,04% $MgBr_2$ și 0,18% $MgSO_4$. Prin evaporarea mărilor închise, după separarea clorurii de sodiu, cristalizează întîi *kieseritul* $MgSO_4 \cdot H_2O$ și apoi săruri mixte, cloruri și sulfați de Mg și K (v. 7.1, la compușii naturali ai potasiului), care alcătuiesc straturile superioare ale unor saline. Aceste săruri mixte constituie minerale atît de potasiu, cît și de magneziu.

Magnezitul, $MgCO_3$, este cunoscut din cele mai vechi timpuri. Este mult mai puțin răspîndit decît calcitul, dar apare uneori în mase compacte mari, importante din punct de vedere industrial. Se întrebuințează în metalurgie la fabricarea cărămizilor refractare, care rezistă pînă la 3000°C. Se întrebuințează de asemenea la fabricarea izolatorilor electrici, a *cimentului Sorel*, în industria hîrtiei, a cauciucului, a zahărului etc. *Dolomitul*, $MgCa(CO_3)_2$, este, alături de calcit, componentul principal al multor roci sedimentare. Formează deseori masive muntoase, cu intercalații de calcare. Dolomitul se prezintă în cristale romboedrice de culoare albă-cenușie, uneori cu nuanțe gălbui, brune sau verzui. Se întrebuințează ca piatră de construcție, ca material refractar sau termoizolator, ca fondant în matalurgie și în alte diferite ramuri ale industriei, precum și la obținerea magneziului metalic. *Epsomitul*, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, cunoscut și sub denumirea de *sare amară*, se găsește sub formă de zăcăminte provenite prin evaporarea lacurilor sărate sulfuroase, bogate în magneziu. Odată cu concentrarea soluției începe să se separe hexahidratul,

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$. *Bruciíul,* $Mg(OH)_2$, apare de obicei sub formă de agregate fibroase, asemănătoare talcului. Se formează prin hidroliza compușilor solubili ai magneziului în mediu alcalin. Conține uneori fier (ferobrucitul) și mangan (manganobrucitul), sub formă de amestecuri izomorfe. Cînd se găsește în cantități mari, poate servi ca materie primă pentru obținerea magneziului. *Spinelul,* $MgAl_2O_4$, cristalizează în sistemul cubic și prezintă diferite culori, datorită impurităților; mari rar se întîlnesc varietăți incolore. Cristalele perfect transparente, fără fisuri, și frumos colorate în roșu, roz, verde, albastru, violet etc., poartă numele de spineli nobili și se întrebuințează ca pietre prețioase.

Se cunosc un număr foarte mare de silicați, în compoziția cărora intră magneziul cu rol cationic. Dintre aceștia menționăm: *enstatitul,* $MgSiO_3$; *forsteritul,* Mg_2SiO_4; *olivina,* $(Mg, Fe)_2SiO_4$; *diopsidul,* $CaMg(SiO_3)_2$; *talcul,* $Mg_2[Si_4O_{10}]$. $Mg(OH)_2$; *serpentina,* $Mg_3[Si_4O_{11}] \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot H_2O$; *crisotilul,* o varietate fibroasă de serpentină, cristalizată în sistemul monoclinic, cu aceeași compoziție ca și serpentina; *sepiolitul* sau *spuma de mare,* $Mg_3[Si_6O_{15}] \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ și *norbergitul,* $Mg_3[SiO_4(OH, F)_2]$.

Magneziul a fost identificat în cantități mari în protuberanțele solare, precum și în unele corpuri cerești.

Calciul. Reprezintă 3,4% din întreaga masă a scoarței pămîntului. Cea mai mare parte se găsește sub formă de carbonat de calciu, care este componentul principal al rocilor sedimentare. Carbonatul de calciu, $CaCO_3$, apare în două modificații cristaline: *calcitul,* și *aragonitul.* Calcitul este modificația cea mai stabilă și cea mai răspîndită. Poate să fie de origine hidrotermală, sau să se formeze în urma proceselor de alterație a altor minerale, ce conțin calciu, sub acțiunea dioxidului de carbon din aer, sau se poate forma prin sedimentare, în special în bazinele marine. O varietate de calcit deosebit de pură, incoloră și transparentă, este *spatul de Islanda,* care este *birefringent.* Se întrebuințează la confecționarea nicolilor pentru polarizarea luminii. *Piatra de var* și *marmura* sînt agregate microcristaline de calcită. Piatra de var (calcarul) este varietatea cea mai răspîndită de carbonat de calciu, alcătuind deseori masive muntoase. De obicei este impurificată cu argilă. Piatra de var are multiple întrebuințări: la obținerea varului, la fabricarea sodei, a clorurii de calciu, la fabricarea diferitelor varietăți de ciment, în industria metalurgică ca fondant etc. Marmura se întîlnește mai rar în masive mari. De obicei este albă dar apar și varietăți colorate în roz, verde, roșu, cenușiu, negru, etc. din cauza impurităților. Mase compacte de marmură se găsesc în Italia (la Carrara), în Republica Elenă, U.R.S.S. În Republica Socialistă România se găsește în zonele Banat, Hunedoara și Crișana. Se întrebuințează în construcții și în sculptură. *Creta* este o varietate amorfă de carbonat de calciu de origine animală, provenită aproape în întregime din resturi de foraminifere și alte microorganisme marine. Este de culoare albă sau verzuie și este poroasă. În țara noastră se găsește în sudul Dobrogei. Se întrebuințează la prepararea lacurilor și a vopselelor, la fabricarea cimentului, în industria cauciucului etc.

Gipsul, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, apare de obicei sub formă de agregate microcristaline compacte, fibroase sau translucide (*alabastrul*). Cristalele izolate sînt deseori transparente și incolore, prezentînd un clivaj caracteristic. Se între-

buințează în construcții, în sculptură, în industria *cimentului Portland*, la fabricarea acidului sulfuric, a smalțului, a vopselelor etc. *Anhidritul*, $CaSO_4$, este aproape întotdeauna însoțit de gips, în care se transformă ușor cînd ajunge la suprafața solului. Se găsește frecvent, alături de kieserit, în zăcămintele de sare gemă. Apele care circulă prin terenurile ce conțin gips sau anhidrit se încarcă cu ioni SO_4^{2-} și Ca^{2+}, deoarece solubilitatea acestor minerale în apă nu este de loc neglijabilă.

Fluorapatita, $Ca_5[(PO_4)_3F]$ și *clorapatita*, $Ca_5[(PO_4)_3Cl]$, apar sub formă de cristale prismatice hexagonale, bine formate, dar frecvent și sub formă de mase granulare compacte, fin cristalizate. Sub acțiunea îndelungată a agenților atmosferici (CO_2, H_2O) fluor- și clorapatita se transformă în *fosforite*, care sînt amestecuri neomogene de *hidroxilapatită* $Ca_5[(PO_4)_3OH]$ și *carbonatapatită*, $Ca_{10}[(PO_4)_6CO_3].H_2O$. Fosforitele se găsesc răspîndite, în concentrații mici, în solurile arabile și ale pădurilor. Zăcăminte mari de fosforite se găsesc în puține locuri. O serie de zăcăminte, de mari dimensiuni, de apatite și fosforite se găsesc pe teritoriul U.R.S.S.-ului, în S.U.A. și în lungul litoralului Algeriei, Tunisiei și Marocului. Apatitele și fosforitele se întrebuințează la prepararea îngrășămintelor agricole, la obținerea fosforului, a acidului fosforic, în industria ceramică etc.

Fluorina, CaF_2, se întîlnește ca mineral accesoriu în multe zăcăminte de metale neferoase și rare. Fluorina este rareori incoloră și transparentă, de obicei apare în diferite culori (galbenă, verde, albastră, violetă). Culoarea dispare prin încălzire și revine prin expunere la raze *X*. Fluorina se întrebuințează ca fondant în metalurgie, în industria chimică la obținerea acidului fluorhidric, în industria ceramică la obținerea emailurilor și a smalțurilor. Varietățile incolore de fluorină se întrebuințează în industria optică.

Calciul, ca și magneziul, este un component cationic a numeroși și variați silicați. În rocile eruptive calciul apare sub formă de silicați simpli, dar, de cele mai multe ori, sub formă de silicați cu compoziție complexă ce conțin și alte metale. *Wollastonitul*, $Ca_3[Si_3O_9]$, este un metasilicat de calciu care poate exista într-o modificație triclinică (α) și una monoclinică (β). Cel mai important mineral de calciu din rocile eruptive este *anortitul*, $Ca[Al_2Si_2O_8]$, ce face parte din *clasa plagioclașilor*. *Heulanditul*, $Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$, este, ca și anortitul, un alumosilicat, dar cu structură mai afînată, făcînd parte din *clasa zeoliților*. Dintre silicații de calciu ce conțin și alte metale, amintim: *monticellitul*, $CaMg[SiO_4]$; *grossularul*, $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$; *andraditul*, $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$; *rodonitul* $(Mn, Ca, Fe^{II})[SiO_3]$; *epidotul*, $Ca_2(Al, Fe)_3[(SiO_4)_3OH]$ și *vezuvianul*, $Ca_3Al_2[(SiO_4)_2(OH)_4]$. În rocile magmatice apar și borosilicați de calciu, cum sînt *datolitul*, $Ca(OH)BSiO_4$ și *danburitul*, $CaB_2Si_2O_8$.

Minerale, nesilicatate, ce conțin calciu sînt: *perowskitul*, $Ca[TiO_3]$; *scheelitul*, $Ca[WO_4]$; *hidroboracitul*, $CaMg[B_6O_{11}] \cdot 6H_2O$ și *boronatrocalcitul*, $NaCa[B_5O_9] \cdot 6H_2O$.

Calciul a fost identificat, prin analiză spectrală, în soare și stele, în cantități apreciabile. În meteoriți s-a identificat prezența sulfurii de calciu.

Stronțiul. Apare, alături de bariu, în partea superioară a scoarței terestre. *Celestina*, $SrSO_4$, reprezintă sursa principală în obținerea compușilor

de stronțiu. Zăcăminte mai importante de celestină se află în unele regiuni din U.R.S.S., în Anglia (regiunea Bristol), R.F. Germania (Westfalia și Waldeck), în Franța, U.S.A., India etc. În R.S.R. se găsește la Copăceni-Turda. *Stronțianitul*, $SrCO_3$, se întîlnește de obicei în formațiunile hidrotermale, asociat cu celestina, baritina, calcitul și alte minerale. Este o sursă de stronțiu puțin importantă.

Stronțiul intră, în cantități mai mari sau mai mici, în compoziția altor minerale a metalelor alcalino-pămîntoase. cum este *stronțianocalcitul*, $SrCa(CO_3)_2$, *baritocelestina*, $SrBa(SO_4)_2$, *stronțianapatita*, $(Ca,Sr)_5[(PO_4)_3(F,OH)]$. Prezența stronțiului s-a semnalat în multe zăcăminte de aragonit, de calcar, de gips și de dolomit. Stronțiul a fost pus în evidență în diferiți silicați, în terenurile arabile (conținutul în stronțiu pare să influențeze fertilitatea solului) și în numeroase ape minerale. Apa de mare conține aproximativ 13 g la tonă. Pe cale spectrală, s-a identificat prezența stronțiului în fotosfera solară și în stele.

Bariul. Este un element destul de dispersat în natură. Cele mai reprezentative minerale de bariu sînt sulfatul și carbonatul. *Baritina*, $BaSO_4$, apare uneori sub formă de cristale rombice incolore și transparente, dar de cele mai multe ori este colorată din cauza impurităților pe care le conține. Se recunoaște ușor după greutatea specifică mare; după anglezit este sulfatul natural cu cea mai mare greutate specifică. *Witheritul*, $BaCO_3$, este cristalizat în sistemul rombic. Cînd nu conține impurități este incolor sau alb. Se deosebește de aragonit și stronțianit prin greutatea specifică mare. Concentrații mari de whitherit sînt relativ rare, din care cauză are o însemnătate minoră ca sursă de bariu. Zăcămîntul de la Settingstone (Anglia) pare a fi unicul zăcămînt caracteristic de witherit. Alte minerale de bariu, cum sînt *baritocalcitul*, $BaCa(CO_3)_2$, *baritoapatita*, $Ba_5[(PO_4)_3Cl]$ sau *uranocircita*, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ etc. sînt mult mai puțin importante.

Bariul intră în compoziția mai multor silicați. Apare mai ales în feldspații potasici, întrucît raza ionului Ba^{2+} (1,35Å) este foarte apropiată de raza ionului K^+ (1,33 Å), pe cînd stronțiul apare atît în feldspații potasici cît și în cei sodici. Dintre silicații de bariu amintim: *celsianul*, $Ba[Al_2Si_2O_8]$; *benitoitul*, $BaTi[Si_3O_9]$; *harmotomul*, $(K_2Ba)[Al_2Si_5O_{14}] \cdot 5H_2O$ și *hyalophanii* sau feldspații baritici, $nK[AlSi_3O_8] \cdot mBa[Al_2Si_2O_8]$, cristalizați în sistemul monoclinic, cu o rețea identică cu a ortoclasului.

Liniile caracteristice bariului au fost identificate și în spectrele cromosferei și a stelelor. Și meteoriții conțin mici cantități de bariu.

Radiul. Se găsește în cantități extrem de mici în toate minereurile de uraniu, din care provine prin dezintegrare. Izotopi ai radiului se găsesc în minereurile de toriu. *Pehblenda*, U_3O_8, cel mai important mineral de uraniu, conține în medie 0,14 g radiu la tonă. Alte minerale, cum sînt *autunitul*, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ și *carnotitul*, $KUO_2VO_4 \cdot 1\,^1/_2H_2O$, conțin și mai puțin radiu.

Zăcăminte importante de minereuri de uraniu și de toriu s-au cunoscut la început numai cele de la Ioachimov (Cehoslovacia). Ulterior s-au descoperit zăcăminte mult mai mari în Canada, Zair, U.R.S.S., Africa de Sud, U.S.A., Mexic, R.S. România etc.

9.2. METODE DE OBȚINERE

Pentru obținerea elementelor din grupa II A se pot aplica următoarele metode: (1) *electroliza halogenurilor anhidre topite*, la care se adaugă de cele mai multe ori o halogenură alcalină sau alcalino-pămîntoasă pentru a coborî punctul de topire; (2) *electroliza soluțiilor apoase concentrate ale sărurilor*, cu un catod de mercur; (3) *reducerea la temperatură ridicată a oxizilor* cu diferiți agenți reducători, cum sînt: aluminiul *(procedeul aluminotermic)*, cărbunele sau carbura de calciu *(procedeul carbotermic)*, siliciul sau ferosiliciul *(procedeul silicotermic)* și metalele alcalino-pămîntoase mai active; (4) *reducerea halogenurilor* cu metale alcaline, cu magneziu, aluminiu etc. Operațiile de obținere și de purificare trebuie executate în vid sau în atmosferă inertă pentru a izola metalele de mediul înconjurător (aer, apă etc.) cu care ar putea să reacționeze.

Principala materie primă în obținerea *beriliului* o constituie berilul. După un proccedeu mai vechi, acesta se dezagregă cu hidroxizi alcalini la 300—400°C sau cu carbonați alcalini la 800—1000°C și produsul de dezagregare se dizolvă în acid sulfuric.

În prezent, prelucrarea minereurilor sau a concentratelor (prin flotație) de beril se face după două procedee: (1) *prin prăjire cu fluorosilicat de sodiu și leșiere cu apă* sau (2) *prin descompunere cu acid sulfuric a berilului*, după ce în prealabil acesta a fost supus unui tratament de topire-răcire.

Primul procedeu constă în încălzirea berilului sau a concentratelor de beril fin măcinat cu fluorosilicat de sodiu, între 700 și 800°C:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6Na_2[SiF_6] \longrightarrow 3Na_2[BeF_4] + 2Na_3[AlF_6] + 9SiO_2 + 3SiF_4$$

Prin leșiere cu apă a materialului prăjit se realizează o extracție selectivă a fluoroberilatului de sodiu, $Na_2[BeF_4]$, care se dizolvă în apă, pe cînd $Na_3[AlF_6]$ și SiO_2 nu se dizolvă. Din soluție se precipită beriliul cu alcalii, la $pH = 12$, sub formă de hidroxid:

$$Na_2[BeF_4] + 2NaOH \longrightarrow Be(OH)_2 + 4NaF$$

Pentru îndepărtarea impurităților, hidroxidul de beriliu, proaspăt precipitat, se dizolvă în cantitatea minimă de NaOH, cu formare de berilat de sodiu. Prin încălzirea soluției (la 45—50°C) coagulează impuritățile, în special hidroxidul de fier, care se îndepărtează prin filtrare. Din filtrat, se separă la fierbere $Be(OH)_2$ în stare granulară, ușor filtrabilă. Hidroxidul de beriliu poate fi apoi transformat în diferiți compuși, conform următoarelor reacții:

$$Be(OH)_2 \xrightarrow{\text{încălzire}} BeO$$

$$BeO + Cl_2 + C \longrightarrow BeCl_2 + CO$$

$$Be(OH)_2 + 2NH_4HF_2 \longrightarrow (NH_4)_2[BeF_4]$$

$$(NH_4)_2BeF_4 \xrightarrow{\text{încălzire}} BeF_2 + 2NH_4F$$

$$Be(OH)_2 + 2NHO_3 + 2H_2O \longrightarrow Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$$

Pentru extragerea beriliului cu acid sulfuric, berilul este topit într-un cuptor electric la 1600—1650°C și răcit brusc prin trecerea peste topitură a unui jet de apă cu mare viteză. Se obține o masă sticloasă, care este reîncălzită pînă la 900—950°C pentru a-i mări activitatea. Masa sticloasă, fin măcinată, se tratează cu un exces de acid sulfuric și se încălzește la 250—300°C, în scopul de a insolubiliza silicea. După adăugare de apă se separă sterilul, iar în soluție rămîne $BeSO_4$ și $Al_2(SO_4)_3$. Prin tratarea soluției cu sulfat de amoniu, precipită alaunul $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și rămîne în soluție $BeSO_4$. Din aceasta se precipită apoi beriliul sub formă de $Be(OH)_2$, prin tratare cu o soluție alcalină. Hidroxidul de beriliu servește, după cum s-a arătat în procedeul fluorurant, la prepararea altor compuși, ce pot servi mai departe la obținerea beriliului metalic.

Concentratele ce conțin sub 10% BeO, pentru a putea fi prelucrate prin procedeul de topire-răcire, se dezagregă prin sinterizare la 900—1000°C cu calcar și apoi masa rezultată se macină și se extrage cu acid sulfuric concentrat la cald:

$$Be_3Al_2[Si_6O_{18}] + 6CaCO_3 \longrightarrow Be_3[AlO_3]_2 + 6CaSiO_3 + 6CO_2$$

$$Be_3[AlO_3]_2 + 6CaSiO_3 + 12H_2SO_4 \longrightarrow 3BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 +$$
$$+ 6CaSO_4 + 6SiO_2 + 12H_2O$$

Extractul sulfuric se prelucrează în continuare cu sulfat de amoniu.

Beriliul metalic se obține apoi prin electroliza unui amestec topit de BeF_2 și o fluorură alcalină sau alcalino-pămîntoasă; este metoda cea mai mult folosită. Prin distilarea produsului în vid, la 1400—1500°C, și turnare în atmosferă de argon, se obține beriliu de puritate 99,97%. Purificarea se poate face și prin topirea zonală.

O metodă mai nouă de obținere a berilului constă în electroliza unei topituri eutectice de clorură de beriliu și clorură de sodiu, cu catod de mercur, în atmosferă de argon. Se obține amalgamul de beriliu sub formă lichidă sau de pastă, foarte sensibil la aer, care se descompune prin distilare în vid.

Se poate obține beriliul și prin reducerea la cald a clorurii de beriliu cu diferite metale (Na, K, Mg, Ca, Al), într-o retortă închisă de fier, sau prin reducerea fluoroberilatului de sodiu ori magneziu, sub un strat protector de clorură de sodiu:

$$BeCl_2 + 2Na \longrightarrow Be + 2NaCl$$

$$Na_2[BeF_4] + Mg \longrightarrow Be + 2NaF + MgF_2$$

Oxidul de beriliu poate fi, de asemenea, redus la metal cu ajutorul aluminiului, a calciului, a magneziului, a ferosiliciului sau a altor agenți reducători energici.

Magneziul în stare elementară este cel mai întrebuințat metal din grupa II A. Se prepară prin electroliza carnalitului deshidratat, $MgCl_2 \cdot KCl$, sau prin electroliza unui amestec topit de clorură de magneziu anhidră și clorură de sodiu. Electroliza se efectuează peste 700°C, între anozi de grafit și catozi de fier. Magneziul se separă primul, fiind cel mai puțin electropozitiv. Pentru

a obține 1 kg de magneziu este necesară o energie de circa 20 kWh, ceea ce urcă mult prețul metalului.

Deși cea mai importantă metodă industrială de obținere a magneziului rămîne pînă în prezent cea electrolitică, în ultima vreme a căpătat din ce în ce mai multă importanță și metoda de obținere prin reducerea oxidului de magneziu. Dacă reducerea se face cu siliciu sau cu ferosiliciu, are loc următoarea reacție reversibilă:

$$2MgO + Si \rightleftharpoons 2Mg + SiO_2$$

În practică, materia primă de la care se pleacă este dolomitul, care prin calcinare duce la $MgO \cdot CaO$. Amestecul de oxid de magneziu și oxid de calciu este redus apoi cu ferosiliciul în retorte din oțel Ni—Cr, în vid (10^{-3} atm), la o temperatură cuprinsă între 1200 și 1300°C. În acest caz, echilibrul de mai sus se deplasează total spre dreapta, deoarece SiO_2 recaționează cu oxidul de calciu:

$$SiO_2 + 2CaO \longrightarrow Ca_2SiO_4$$

La temperatura la care are loc reducerea, distilă magneziul de puritate 98—99% care este condensat în recipiente răcite cu aer, iar în reziduu rămîne Ca_2SiO_4. Prin distilări repetate în vid se poate obține magneziul spectral pur.

Reducerea oxidului de magneziu se poate face și cu cărbune, la aproximativ 2000°C, într-un cuptor electric:

$$MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$$

Prin răcire bruscă, vaporii de magneziu se condensează și echilibrul se deplasează spre dreapta. Dacă se lucrează și sub 1854°C, monoxidul de carbon este redus de magneziu la cărbune și echilibrul se deplasează spre stînga.

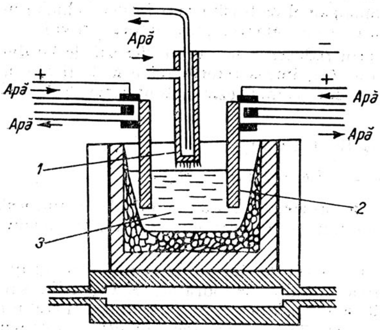


Fig. 9.1. Celula de electroliză a clorurii de calciu: *1* — catod; *2* — anod; *3* — electrolit topit.

Mai ușor decît cu cărbune se poate face reducerea oxidului de magneziu cu carbură de calciu, la 1200°C, în retorete vidate:

$$MgO + CaC_2 \longrightarrow Mg + CaO + 2C$$

Calciul se obține pe cale industrială prin electroliza clorurii de calciu anhidre topite. Se poate folosi clorura de calciu obținută ca deșeu în procedeul *Solvay*, după ce este supusă în prealabil purificării. Electroliza se efectuează într-o celulă de electroliză (fig. 9.1), confecționată din material refrac-

tar, utilizînd un catod mobil (1), a cărui parte inferioară atinge exact suprafața topiturii, și care este ridicat treptat în sus, pe măsură ce se depune calciul metalic. Se obține astfel un cilindru de metal, protejat în exterior contra oxidării cu o crustă de clorură solidă. Temperatura electrolitului nu trebuie ridicată mai sus decît este necesar pentru a-l menține în stare topită (780—830°C). Dacă temperatura se ridică peste punctul de topire al calciului (850°C), care este foarte apropiat de cel al clorurii de calciu, cantități importante de metal difuzează în topitură, unde se reoxidează, avînd loc importante pierderi.

Produsul obținut prin electroliză conține aproximativ 15% impurități, alcătuite din incluziuni de clorură și oxid de calciu. După o simplă topire în atmosferă de argon, conținutul în calciu se ridică la 98—99%. Prin distilări repetate în vid se obține calciu de 99,9% puritate.

Calciul se poate obține și prin electroliza soluțiilor apoase concentrate de săruri de calciu, folosind un catod de mercur. Se obține amalgamul de calciu, care se descompune prin distilarea mercurului.

Reducerea metalotermică a halogenurilor de calciu ($CaCl_2$, CaI_2) sau reducerea în vid a oxidului de calciu cu diferiți agenți reducători (Al, Mg, CaC_2, siliciu, ferosiliciu etc.) permite de asemenea obținerea metalului:

$$3CaCl_2 + 2Al \longrightarrow 3Ca + 2AlCl_3$$

$$CaI_2 + 2Na \longrightarrow Ca + 2NaI$$

$$2CaO + CaC_2 \longrightarrow 3Ca + 2CO$$

Prin reducerea clorurii de calciu cu aluminiu *(metoda lui Hackspill)* se poate obține, la scară industrială, un metal foarte pur. Clorura de aluminiu se îndepărtează prin volatilizare și rămîne calciul, care se purifică prin distilare în vid.

Calciul elementar se poate obține, în mici cantități, prin descompunerea termică a unor compuși, cum ar fi azida sau hidrura de calciu:

$$Ca(N_3)_2 \longrightarrow Ca + 3N_2; \qquad CaH_2 \rightleftharpoons Ca + H_2$$

Stronțiul, se obține, similar cu calciul, prin reducerea pe cale electrolitică sau pe cale chimică a compușilor de stronțiu.

Metoda cea mai folosită este electroliza unei topituri de clorură de stronțiu și clorură de potasiu, cu o densitate de curent de 20 pînă la 50 $A.cm^{-2}$, sau obținerea pe cale electrolitică a amalgamului de stronțiu, din care se elimină mercurul prin încălzire în vid. Purificarea stronțiului se face apoi prin distilare în vid la 1000°C.

Bariul se obține prin reducerea aluminotermică sau silicotermică a oxidului de bariu în vid (10^{-3} mm Hg) la 1200—1250°C:

$$3BaO + 2Al \longrightarrow 3Ba + Al_2O_3$$

$$3BaO + Si \longrightarrow 2Ba + BaSiO_3$$

Purificarea metalului brut se face prin distilare în vid la 1200°C. Bariul astfel obținut are puritatea 99,9%.

Obținerea bariului prin electroliza sărurilor topite nu dă rezultate satisfăcătoare, deoarece o bună parte din bariul metalic rămîne dizolvat în

topitură în stare coloidală, cu o colorație albastră. Electroliza se întrebuințează numai la obținerea aliajelor de bariu cu metale grele, care se introduc sub formă de catozi lichizi. Astfel se pot obiţne aliaje de Ba—Pb sau de Ba—Sn.

Electroliza soluțiilor apoase concentrate de săruri de bariu cu catod de mercur nu este recomandabilă, deoarece îndepărtarea completă a mercurului din amalgamul de bariu se face foarte greu.

Mici cantități de bariu se pot obține, analog cu calciul și stronțiul, prin disociația termică a hidrurii sau a azidei de bariu.

Radiul a devenit, odată cu dezvoltarea energiei atomice, un subprodus al industriei uraniului. În trecut situația era inversă; prelucrarea minereurilor de uraniu se făcea cu scopul de a extrage radiul, folosit în deosebi în medicină, iar întrebuințările uraniului erau limitate la industria sticlei și a ceramicii.

Toate metodele actuale de obținere a radiului continuă să se bazeze pe principiile metodei elaborate de *Pierre* și *Marie Curie*, realizată la scară de uzină de colaboratorul lor *A. Debierne*.

La prelucrarea minereurilor de uraniu (pehblendă, autunit, carnotit), în vederea separării infimelor cantități de radiu pe care le conțin (5—200 mg la tona de minereu), deosebim următoarele etape: (1) *dezagregarea minereului* și tratarea produsului cu acid sulfuric diluat; (2) *separarea sulfaților de bariu și de radiu*; (3) *purificarea sulfaților și transformarea acestora prin topire cu carbonat de sodiu în $BaCO_3$* și $RaCO_3$; (4) *transformarea carbonaților în cloruri sau bromuri* și (5) *separarea halogenurii de radiu ($RaCl_2$ sau $RaBr_2$) de halogenura de bariu prin cristalizări fracționate*, cu ajutorul solvenților organici sau prin metoda cromatografică.

Dacă minereul de uraniu nu conține o cantitate suficientă de bariu, necesară pentru ca ionii Ra^{2+} să coprecipite cu ionii Ba^{2+} sub formă de sulfați, $BaSO_4$ și $RaSO_4$, se introduce o anumită cantitate de sare de bariu în procesul de prelucrare al minereului.

Radiul metalic se poate obține prin electroliza unei soluții apoase de $RaCl_2$ cu catod de mercur și anod de platină acoperit cu iridiu. Se formează amalgamul de radiu, din care se îndepărtează mercurul prin încălzire, sub presiune redusă, în atmosferă de hidrogen.

O altă metodă de obținere a metalului constă în descompunerea termică a azidei de radiu:

$$Ra(N_3)_2 \longrightarrow Ra + 3N_2$$

Azida de radiu se poate prepara din acțiunea acidului hidrazoic asupra carbonatului de radiu.

9.3. PROPRIETĂȚI

1. **Proprietăți fizice.** Elementele din grupa II A sînt metale diamagnetice, de culoare albă-argintie, cu excepția beriliului care este de culoare albă-cenușie. Beriliul și magneziul deși au mare afinitate pentru oxigen, sînt stabile la aer, deoarece se acoperă la suprafață cu o peliculă

protectoare, foarte subţire şi aderentă, de oxid. Celelalte metale sînt atacate la aer, cu formare de oxid sau de hidroxid (în prezenţa vaporilor de apă), iar bariul şi radiul, care sînt cele mai active, se acopere cu un strat de oxid şi de azotură, căpătînd o culoare închisă. Din această cauză, Ca, Sr, Ba şi Ra se păstrează, ca şi metalele alcaline, în absenţa aerului sau sub petrol.

Beriliul şi magneziul cristalizează în reţea hexagonal-compactă şi sînt izomorfe. Calciul şi stronţiul, la temperatura obişnuită, cristalizează în reţea cubică cu feţe centrate. La temperatură ridicată, după anumiţi autori, aceste două metale ar exista şi sub alte modificaţii alotropice. Bariul, din cauza volumului atomic mare, prezintă o structură mai afînată şi cristalizează în reţea cubică centrată intern.

Dintre metalele grupei II A, beriliul are cea mai ridicată temperatură de topire şi de fierbere, precum şi cea mai mare căldură specifică. Căldura specifică a beriliului nu se încadrează în *regula lui Dulong şi Petit.*

Duritatea beriliului depăşeşte cu mult duritatea congenerilor săi. Este unul din metalele cele mai dure; zgîrie sticla. Celelalte elemente din grupă sînt relativ moi, dar mai dure decît plumbul.

Elementele din grupa II A sînt metale uşoare; densitatea scade de la beriliu la calciu şi apoi creşte de la calciu la bariu. Magneziul este cel mai uşor dintre metalele folosite în tehnică.

Conductibilitatea electrică a beriliului este mică (cca 8,5% din aceea a cuprului). Magneziul şi calciul au o bună conductibilitate electrică (cca 36% din conductibilitatea cuprului). Conductibilităţile electrice a stronţiului şi bariului sînt foarte mici.

La temperatura obişnuită beriliul este casant; nu poate fi nici laminat nici tras în fire subţiri. Un mic adaus de titan îi măreşte simţitor ductilitatea la temperatură ridicată. Zirconiul, ca şi titanul, îl face mult mai maleabil. Influenţa acestor adausuri se explică prin acţiunea lor dezoxidantă. Magneziul, în stare pură este deosebit de maleabil şi plastic. Proprietăţile mecanice ale magneziului se îmbunătăţesc mult prin aliere cu alte metale. Calciul se presează bine între 200 şi 400°C şi poate fi laminat în foi. Stronţiul este mai maleabil şi mai ductil decît calciul; prin forjare se pot obţine foi foarte subţiri, iar prin presare la 230°C se poate trage în fire. Bariul este la fel de maleabil ca şi plumbul, dar prezenţa unor cantităţi neînsemnate de impurităţi îl face casant.

Izotopi. Beriliul este singurul element cu număr atomic par, care nu este un amestec de izotopi. Toate celelalte elemente din grupă sînt elemente mixte. În tabelul 9.2. sînt trecuţi izotopii naturali a acestor elemente, precum şi abundenţa lor relativă.

În total se cunosc 15 izotopi ai stronţiului, cu numere de masă de la 81 la 94 şi încă unul, cu numărul de masă 97. Bariul prezintă 11 izotopi, cu numerele de masă de la 130 la 140. Radiul natural are patru izotopi, toţi radioactivi. Izotopul cu cel mai lung timp de înjumătăţire este ^{226}Ra, provenit prin dezintegrarea ^{238}U. Radiul dă prin dezintegrare două gaze rare: radon şi heliu.

Spectre. Sărurile volatile ale metalelor alcalino-pămîntoase (Ca, Sr, Ba, Ra) colorează flacăra neluminoasă a unui bec de gaz în culori caracteris-

Tabelul 9.2

Izotopii naturali ai elementelor din grupa II A

Elementul	Numărul de masă al izotopilor și abundența %			
Bariu	138(71,79%); 134(2,42%);	137(11,3%); 130(0,10%);	136(7,8%); 132(0,09%)	135(6,6%);
Beriliu	9(100%)			
Calciu	40(96,92%); 43(0,13%);	44(2,13%); 46(0,003%)	42(0,64%);	48(0,18%);
Magneziu	24(78,6%)	26(11,3%);	25(10,1%)	
Radiu	223, 224, 226, 228 } 100%			
Stronțiu	88(82,6%)	86(9,86);	87(7,02%);	84(0,56%)

tice, care servesc în chimia analitică la identificarea acestor elemente. Spectrele de flacără ale metalelor alcalino-pămîntoase se deosebesc de spectrele de flacără ale metalelor alcaline prin faptul că nu sînt alcătuite numai din linii, ci din benzi, alături de care apar și linii, ceea ce dovedește prezența unor formațiuni moleculare în vaporii incandescenți. Spectrele de flacără ale metalelor alcaline se datoresc exclusiv atomilor liberi, proveniți prin disociația sărurilor volatile, de obicei a halogenurilor, introduse în flacără. Atomii rezultați se pot combina cu moleculele străine cu care vin în contact, în deosebi cu oxigenul, cu formare de oxizi; acești oxizi fiind instabili la temperatura flacării, se redescompun și regenerează atomii metalici. Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase au energii de disociație mai mari decît cele ale metalelor alcaline. La temperatură ridicată pot să apară specii binare de tipul MX, provenite prin disociația parțială a moleculelor normale:

$$MX \rightleftharpoons MX + 1/2X_2 \rightleftharpoons M + 2X$$

O parte din atomii metalici pot reacționa cu oxigenul pentru a forma oxizi, MO, relativ stabili. Înseamnă că spectrele de flacără ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt determinate de prezența simultană a unor compuși moleculari și a atomilor liberi, ceea ce explică apariția benzilor și a liniilor.

Sărurile de calciu colorează flacăra în roșu-cărămiziu, datorită celor trei benzi principale, plasate între roșu și verde, și celor două linii intense, aflate în aceeași regiune (fig. 9.2).

Sărurile de stronțiu colorează flacăra în roșu-carmin, datorită în special liniilor situate între roșu și portocaliu și unei linii intense din regiunea albastră.

Sărurile volatile de bariu prezintă o colorație galbenă-verzuie, datorită unui spectru foarte bogat în benzi, situate între roșu și verde-albastru.

Sărurile de radiu colorează flacăra în carmin, asemănătoar cu sărurile de stronțiu.

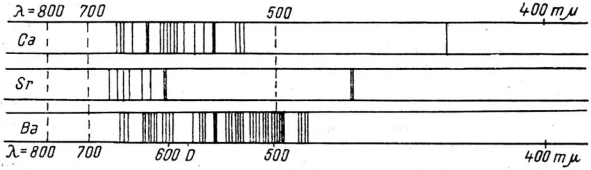


Fig. 9.2. Spectrele de flacără ale metalelor alcalino-pămîntoase (Ca, Sr, Ba).

La temperaturi foarte ridicate se obţin spectrele de arc ale elementelor din grupa II A, care sînt spectre numai de linii. În aceste condiţii se obţin linii şi de la beriliu şi magneziu, care nu colorează flacăra unui bec de gaz. Liniile importante pentru recunoaşterea analitică sînt trecute în tabelul 9.3.

Tanbelul 9.2

Liniile caracteristice din spectrele de arc a elementelor din grupa II-a

Beriliu	Magneziu	Calciu	Stronţiu	Bariu	Radiu
467,5 mμ 436,2 mμ	516,7 mμ 518,4 mμ	612,2 mμ 422,7 mμ	460,7 mμ 421,6 mμ	493,4 mμ 455,4 mμ	482,6 mμ 468,2 mμ

Spectrele de arc ale elementelor din grupa II A sînt mult mai complicate decît cele ale metalelor alcaline. S-au putut însă grupa şi aici liniile în serii, dar, pe cînd la metalele alcaline apar serii alcătuite numai din dubleţi (două linii foarte apropiate), la metalele din grupa II A apar trei tipuri de serii: o serie alcătuită numai din singleţi (linii simple), una alcătuită din dubleţi şi o serie alcătuită din tripleţi. Seriile compuse din dubleţi prezintă o mare analogie cu seriile metalelor alcaline, putînd fi calculate cu o formulă spectrală similară. Ele se datoresc ionilor monovalenţi M^+, cu un singur electron periferic, la fel cu atomii neutri ai metalelor alcaline. Seriile compuse din singleţi şi din tripleţi sînt produse de atomi liberi şi se combină între ele.

2. **P r o p r i e t ă ţ i c h i m i c e.** Ca în toate grupele principale ce conţin elemente cu caracter metalic, se constată şi în grupa II A o mărire a reactivităţii chimice, odată cu creşterea numărului atomic. Calciul, stronţiul, bariul şi radiul au o activitate chimică numai cu puţin mai mică decît cea a metalelor alcaline. Deosebit de reactive sînt ultimele două elemente, Ba şi Ra, ale căror proprietăţi se aseamănă mult. Trebuie să mai reamintim că beriliul, primul element din grupă, se deosebeşte de congenerii săi atît prin proprietăţile fizice, după cum s-a arătat, cît şi prin proprietăţile chimice. Multe deosebiri prezintă şi magneziul.

Beriliul nu se combină direct cu hidrogenul, iar magneziul numai în condiţii speciale. Omologii lor, Ca, Sr, Ba, Ra, reacţionează cu hidrogenul uscat între 200 şi 400°C pentru a forma hidrurile respective.

Beriliul și magneziul, deși au o mare afinitate pentru oxigen, nu sînt atacați la temperatura obișnuită, din cauza stratului protector de oxid care se formează la suprafață. Beriliul în stare compactă începe să se oxideze numai peste 800°C, dar pulberea de beriliu încălzită în aer arde cu flacără vie, dînd naștere la BeO. Magneziul, sub formă de panglică, foiță sau pulbere, arde, cînd este aprins, cu o lumină albă orbitoare, bogată în radiații foto-chimic-active, dînd naștere la o pulbere albă de oxid de magneziu. Lumina puternică produsă la arderea magneziului este folosită la fotografiere. Dacă arderea are loc într-o cantitate insuficientă de aer, se formează alături de oxid, MgO, și azotură de magneziu, Mg_3N_2. Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise, Ca, Sr, Ba și Ra, se oxidează ușor; bariul se aprinde în aer prin simplă presare și se formează alături de oxid și azotură de bariu. Din cauza afinității pentru oxigen, toate elementele din grupa II A dislocă multe metale din oxizii lor.

După locul pe care îl ocupă în seria potențialelor electrochimice, toate metalele din grupa II A ar trebui să descompună apa, conform reacției:

$$M + 2HOH \longrightarrow M(OH)_2 + H_2$$

Deoarece hidroxidul de beriliu și hidroxidul de magneziu sînt greu solubili se depun la suprafață și împiedică atacarea mai departe a metalului. În cazul magneziului reacția are totuși loc, dar decurge extrem de lent la rece și mult mai repede la temperatura de fierbere a apei, mai ales dacă magneziul a fost în prealabil degresat prin spălare cu eter. Magneziul amalgamat descompune apa și la temperatura camerei. Calciul reacționează încet cu apa în condițiile obișnuite de temperatură, stronțiul mult mai repede, iar bariul și radiul reacționează energic.

Cu alcoolul etilic metalele din grupa II A reacționează cu degajare de hidrogen și formare de etilați, de exemplu:

$$Be + 2C_2H_5OH \longrightarrow Be(OC_2H_5)_2 + H_2$$

Metalele din această grupă reacționează nu numai cu oxigenul, dar și cu celelalte elemente electronegative, cum sînt halogenii, sulful, seleniul, telurul, azotul, fosforul, arseniul, siliciul, dînd naștere la compușii binari respectivi. Beriliul și magnezul, încălzite în prezență de fluor sau clor, reacționează cu incandescență. Reacția cu bromul și cu vaporii de iod are loc la temperatură mai ridicată și decurge mai puțin energic. Celelalte metale, Ca, Sr, Ba, reacționează energic cu fluorul; reacția are loc cu incandescență chiar la temperatura obișnuită, iar cu omologii fluorului reacționează la cald. Cu sulful topit sau cu vaporii de sulf se combină ușor toate metalele alcalino-pămîntoase: beriliul și stronțiul ard în vapori de sulf. Cu seleniul și telurul reacțiile decurg ceva mai puțin energic. Deosebit de ușor reacționează la cald cu azotul molecular, dînd naștere la azoturi, de formulă generală M_3N_2. Beriliul reacționează cel mai greu, numai peste 700°C, iar bariul reacționează cel mai ușor, chiar și la temperatura camerei.

Acidul clorhidric diluat sau concentrat, acidul sulfuric diluat și acidul azotic diluat, dizolvă, la rece sau la cald, toate metalele din grupa II A, cu degajare de hidrogen și formarea sărurilor respective. Acidul sulfuric concen-

trat atacă beriliul numai la cald, cu degajare de SO_2; reducerea poate să meargă pînă la sulf elementar şi hidrogen sulfurat. Şi stronţiul este atacat lent de H_2SO_4 concentrat, cu formare de SO_2, S şi H_2S. Se pare că la rece se formează un strat solid de $SrSO_4$, care ar împiedica atacul. Acidul azotic concentrat nu atacă beriliul la rece, ci numai la cald, din cauza formării la suprafaţa metalului a unei pelicule protectoare de oxid. Pasivitatea beriliului este însă mai mică decît aceea a aluminiului.

Beriliul este singurul element din grupă care se dizolvă în soluţiile concentrate, sau în topiturile de hidroxizi alcalini, cu formare de berilaţi şi degajare de hidrogen. Există dovezi că soluţiile de berilaţi conţin anioni polinucleari, cum este de exemplu $Be_2O_3^{2-}$, precum şi specii hidratate sau cu punţi OH. Beriliul rezistă însă mai bine la acţiunea alcaliilor decît aluminiul. Alte elemente din grupă, cum sînt Mg, Ca, reacţionează cu hidroxizii alcalini topiţi după schema:

$$2Mg + 2KOH \longrightarrow 2K + 2MgO + H_2$$

Metalele alcalino-pămîntoase, cu excepţia beriliului şi magneziului, se dizolvă în amoniac lichid cu o coloraţie albastră-închisă, aproape neagră. După evaporarea amoniacului, rămîne o masă strălucitoare, de culoare aurie sau arămie, formată din produşi de adiţie ai amoniacului la metalul care a fost dizolvat. S-au identificat numai hexammine, de compoziţie definită: $[Ca(NH_3)_6]$, $[Sr(NH_3)_6]$, $[Ba(NH_3)_6]$.

3. **Proprietăţi fiziologice.** Magneziul şi calciul sînt elemente indispensabile vieţii plantelor şi animalelor. În regnul vegetal, magneziul se află localizat în frunze şi fructe, pe cînd calciul în organele de susţinere. Magneziul intră în compoziţia clorofilei, indispensabilă procesului de fotosinteză al plantelor. În regnul animal magneziul joacă un rol plastic, intrînd în compoziţia scheletului. Se întîlneşte însă şi în multe organe, cum sînt muşchi, inimă, creier, ficat, rinichi, pancreas etc. La om aceste organe au un conţinut mai mare de magneziu decît de calciu. Magneziul joacă un rol important în activitatea anumitor enzime, cum sînt de exemplu fosfatazele, foarte răspîndite într-o mare diversitate de ţesuturi vii de origine vegetală sau animală, şi al căror rol este de a hidroliza esterii acidului fosforic.

Calciul se găseşte în regnul animal în toate ţesuturile. Apare sub trei forme: calciu neionizat, calciu ionizat şi aşa numitul calciu nedifuzabil sau calciu organic (legat de proteine). Calciul neionizat are rol plastic, în formarea scheletului. Calciul ionizat are un important rol fizico-chimic: reglează echilibrul hidric, contracţia organelor, este indispensabil în procesul de coagulare al sîngelui şi al laptelui şi intervine în activarea tripsinei. Ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+} exercită o acţiune antagonică asupra activităţii enzimatice a miozinei, component proteic cu rol important în procesul de contracţie al muşchilor. Ionii Ca^{2+} au un efect activator, iar ionii Mg^{+} un efect inhibitor. Fixarea calciului în organism este reglată în mare măsură de către vitamina *D*.

Beriliul şi compuşii săi sînt toxici şi pot provoca afecţiuni cutanate, respiratorii, cardiace sau ale ochilor, mai ales cînd sînt inhalaţi sub formă de pulbere. De asemenea, sînt foarte toxici compuşii solubili ai bariului, pe cînd compuşii stronţiului nu sînt nocivi dacă nu conţin impurităţi de bariu. Cît priveşte acţiunea radiului asupra organismului, aceasta este datorită

radiațiilor pe care le emite și care distrug celulele vii, modificînd la început cromozomii din nucleu. Deoarece celulele cu proliferare rapidă, cum sînt cele ale tumorilor maligne, sînt mai sensibile la acțiunea radiațiilor, radiul se aplică în tratamentul cancerului, dar, din nenorocire, cu puține succese.

9.4. ÎNTREBUINȚĂRI.

Dintre elementele grupei II A, în stare metalică numai magneziul este utilizat în cantități mari în industrie și tehnică. Beriliul metalic are aplicații mult mai restrînse, iar restul elementelor, din cauza reactivității lor foarte mari, se întrebuințează în cea mai mare parte sub formă de compuși. Totuși, în ultimele decenii a căpătat o importanță industrială și calciul metalic.

Deoarece absorbția razelor X depinde de densitatea electronică în materie, beriliul, alcătuit din atomi cu număr mic de electroni în jurul nucleului, absoarbe mai puțin razele X decît toate celelalte metale inoxidabile la aer (de 17 ori mai puțin decît aluminiul). Din această cauză, beriliul pur servește la confecționarea ferestrelor pentru tuburile de raze X. Beriliul metalic, bombardat cu particule de mare energie, cum sînt de exemplu particulele α, emite neutroni, astfel încît servește ca sursă de neutroni. Cantități mari de beriliu se întrebuințează și pentru construirea reactorilor termo-nucleari, întrucît prezintă o bună rezistență termică și mecanică, rezistență la coroziune chimică și o secțiune de captură mică, adică nu absoarbe neutronii puși în libertate la dezintegrarea combustibilului nuclear.

În ultima vreme s-au studiat mult aliajele beriliului cu diferite metale. Cele mai importante din punct de vedere tehnic sînt aliajele de Cu—Be, care au o duritate mare, o bună rezistență mecanică și la oboseală, rezistență la coroziune și păstrează totodată o bună conductibilitate termică și electrică. Aliajul de cupru cu 6—7% Be este mai dur decît orice oțel. Aliajele de beriliu pe bază de cupru sînt cunoscute sub denumirea de *bronzuri de beriliu*. Se întrebuințează pentru confecționarea acelor piese ale mașinilor ce sînt supuse la mari solicitări mecanice, pentru confecționarea arcurilor speciale, a instrumentelor chirurgicale etc. De importanță tehnică deosebită este și adaosul unor mici cantități de beriliu pentru dezoxidarea aliajelor de cupru și a aliajelor ușoare.

Magneziul metalic, din cauza luminii puternice pe care o dezvoltă prin ardere, se întrebuințează, sub formă de panglică, sîrmă sau pulbere, în fotografiere și în pirotehnie pentru confecționarea rachetelor luminoase semnalizatoare. Din foi de magneziu se confecționează anumite tipuri de redresori de curent electric, folosiți în industria electrotehnică. Magneziul se întrebuințează la prepararea derivaților organo-magnezieni, deosebit de importanți în numeroase sinteze organice.

În metalurgie, magneziul servește ca agent reducător pentru dislocuirea metalelor din oxizi sau sulfuri. Se întrebuințează, de asemenea, ca dezoxidant la obținerea unor aliaje, cum sînt bronzurile și alamele, precum și ca agent de rafinare a metalelor sau aliajelor. Cele mai mari cantități de

magneziu se consumă în obţinerea aliajelor. Aliajele de magneziu se caracterizează prin greutate specifică mică şi însuşiri mecanice foarte bune; se întrebuinţează în construcţia avioanelor şi a automobilelor, dar şi în construcţia de maşini şi în confecţionarea diferitelor instrumente. Dintre aliajele de magneziu amintim aşa-numitul *metal electron* cu densitatea 1,8, ce conţine peste 90% Mg şi mici cantităţi de alte metale: Al, Zn, Cu, Mn, iar pentru scopuri speciale şi Si. *Magnaliul*, cu densitatea 2—2,5, conţine 3—20% Mg şi restul aluminiu, iar *duraluminiul* conţine 0,2—2% Mg.

Calciul metalic se întrebuinţează ca agent reducător energic în obţinerea industrială a cromului, zirconiului, toriului şi în special a uraniului. Se mai foloseşte la desulfurarea produselor petroliere, la fixarea azotului, în separarea şi purificarea gazelor rare, la obţinerea vidului înaintat şi la îndepărtarea ultimelor resturi de apă din solvenţii organici. Aliajele de Pb—Ca se întrebuinţează ca metal de lagăr; adaosuri mici de calciu măresc duritatea plumbului şi rezistenţa la uzură.

9.5. COMBINAŢIILE ELEMENTELOR DIN GRUPA II A

Nu se cunosc combinaţii, nici în stare cristalină nici în soluţie, în care să apară exclusiv ioni Be^{2+} ca atare. Chiar combinaţiile cu elementele cele mai electronegative, cum sînt BeO şi BeF_2 au un caracter parţial covalent. Congenerii beriliului formează combinaţii ionice; caracterul ionic al combinaţiilor creşte cu numărul de ordine al metalului. Există anumiţi compuşi ai magneziului în care legătura are un apreciabil caracter covalent.

Elementele din grupa II A formează ioni incolori, M^{2+}, iar beriliul formează şi anioni, ca de exemplu $Be_2O_3^{2-}$ şi probabil $[(Be(OH_4)]^{2-}$(?), care sînt tot incolori. În consecinţă, toate sărurile pe care le generază sînt incolore, în caz că anionul nu este colorat.

Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise (Ca, Sr, Ba, Ra), spre deosebire de metalele alcaline, formează multe săruri greu solubile în apă, cum sînt: sulfaţii, carbonaţii, oxalaţii, cromaţii.

În industrie, combinaţiile beriliului se obţin, după cum s-a arătat (v. 9.2), plecînd de la beril ca materie primă. Combinaţiile magneziului şi ale calciului se obţin plecînd de la carbonaţii şi sulfaţii naturali respectivi. Deseori apar ca subproduşi în diferite ramuri ale industriei. Materia primă pentru obţinerea compuşilor bariului este baritina, iar pentru compuşii stronţiului este celestina.

9.5.1. COMPUŞI CU HIDROGENUL

Pînă în anul 1950 nu se cunoşteau decît hidrurile de calciu, stronţiu şi bariu; se credea că beriliul şi magneziul nu formează compuşi cu hidrogenul. *Wiberg* a reuşit să prepare şi hidrurile acestor două elemente, BeH_2

și MgH_2, care fac trecerea între hidrurile ionice și cele covalente. Hidrurile de calciu, stronțiu și bariu sînt compuși tipic ionici, la fel cu hidrurile metalelor alcaline, cu care se aseamănă ca aspect și proprietăți.

Prin spectrul caracteristic de benzi s-a pus în evidență și existența moleculelor BeH, MgH, CaH. Acestea există însă numai în stare gazoasă, în echilibru cu atomii liberi și în cantități nedecelabile decît pe cale spectrală.

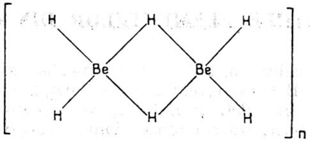
Hidrura de beriliu, BeH_2, se obține numai pe cale indirectă, în interacția dintre $BeCl_2$ și LiH în mediu eteric sau în interacția dintre $Be(CH_3)_2$ și $LiAlH_4$:

$$BeCl_2 + 2LiH \longrightarrow BeH_2 + 2LiCl$$

$$2Be(CH_3)_2 + LiAlH_4 \longrightarrow 2BeH_2 + LiAl(CH_3)_4$$

În starea cea mai pură ($\sim$96%) se obțin prin descompunerea termică a compusului $[(CH_3)_3C]_2Be$.

Hidrura de beriliu este un polimer, cu punți de hidrogen, ce se poate reprezenta în modul următor:



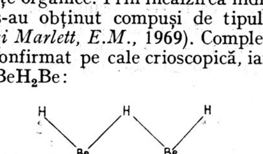
Este o substanță albă, nevolatilă, asemănătoare ca proprietăți cu hidrura de aluminiu, dar, spre deosebire de aceasta, nu se dizolvă în eter. Este descompusă de apă și de metanol cu degajare de hidrogen:

$$BeH_2 + 2HOH \longrightarrow Be(OH)_2 + 2H_2$$

$$BeH_2 + 2CH_3OH \longrightarrow Be(OCH_3)_2 + 2H_2$$

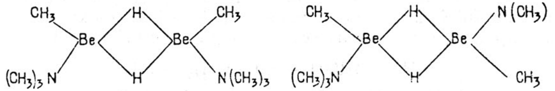
Prin încălzire în vid la 125°C se descompune în elemente.

Literatura din ultimii ani descrie o serie de compuși ai hidrurii de beriliu cu diferite substanțe organice. Prin încălzirea hidrurii de beriliu cu amine terțiare în tub închis s-au obținut compuși de tipul $BeH_2 \cdot NR_3$ (*Shepherd, L.H., Ter Haar, G.L., și Marlett, E.M.*, 1969). Complexul $BeH_2 \cdot N(CH_3)_3$ este dimer, după cum s-a confirmat pe cale crioscopică, iar spectrele IR dovedesc o structură în punte BeH_2Be:



Cu aminele secundare nu s-au obținut compuși care să poată fi caracterizați; doar cu diamina $(CH_3)_2NCH_2CH_2NHCH_3$ s-a obținut (*Bell* și *Coates*, 1968)

$HBeN(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$, care este trimer în benzen, cu punte BeHBe. Deosebit de interesant este compusul $[(CH_3)_3NCH_3BeH]_2$, care poate exista în două forme izomere cis-trans faţă de puntea BeH_2Be, confirmate prin spectrele ^1H-RMN:



izomerul cis *izomerul trans*

Nu numai cu aminele, dar şi cu multe alte substanţe organice formează hidrura de beriliu compuşi. Astfel, în mediu de tetrahidrofuran se adiţionează la dubla legătură carbonilică a benzofenonei, pentru a forma compusul polimer $[HBeOCH(C_6H_5)_2]_n$ ($n = 7-8$)

S-au preparat berilohidrurile metalelor alcaline (*Bell, N.A.* şi *Coates, G.E.*, 1968), de formulă M_2BeH_4 (M = Li, Na), prin următoarea reacţie:

$$4Na(C_2H_5)_2BeH + BeCl_2 \longrightarrow Na_2BeH_4 + 4(C_2H_5)_2Be + 2NaCl$$

Se pare că aceşti compuşi nu sînt săruri ale ionului BeH_4^{2-}, ci polimeri, cu deficit de electroni.

Hidrura de magneziu, MgH_2, a fost preparată pentru prima dată de *Wiberg*, prin descompunerea termică în vid a dietil-magneziului:

$$Mg(C_2H_5)_2 \longrightarrow MgH_2 + 2C_2H_4$$

Acelaşi autor a reuşit s-o obţină, un an mai tîrziu (1951), prin sinteză directă, încălzind magneziul la 570°C în atmosferă de hidrogen la o presiune de 200 atm.

Hidrura de magneziu se prezintă, similar cu BeH_2, sub forma unei substanţe albe nevolatile, dar ceva mai solubilă în eter. În stare compactă este stabilă la aer, dar în stare fin divizată se aprinde spontan. Prin încălzire în vid începe să se descompună la 280°C. Cu apa şi cu metanolul reacţionează la fel ca BeH_2.

Hidrurile de calciu, stronţiu şi bariu, MH_2, se obţin prin combinarea directă a elementelor:

$$Ca + H_2 \xrightarrow{400°C} CaH_2$$

$$Sr + H_2 \xrightarrow{400-500°C} SrH_2$$

$$Ba + H_2 \xrightarrow{170-180°C} BaH_2$$

Se pot prepara şi prin încălzirea oxizilor cu magneziu, în atmosferă de hidrogen, conform reacţiei:

$$MO + Mg + H_2 \longrightarrow MH_2 + MgO$$

Stabilitatea acestor hidruri scade de la CaH_2 la BaH_2, după cum rezultă din entalpiile de formare.

	CaH_2	SrH_2	BaH_2
Entalpia de formare (kcal · mol^{-1})	−46	− 42,1	−40,8

Sînt substanțe cristalizate, izomorfe, albe sau incolore. În rețeaua cristalină ionii metalici au o împachetare hexagonal-compactă, ușor deformată, iar ionii H^- sînt dispuși în golurile rețelei cristaline. Sînt extrem de reactive: descompun apa și alcoolul cu degajare de hidrogen; încălzite în aer se aprind, iar în absența aerului se descompun în elemente; reacționează la cald cu halogenii, cu sulful, fosforul, azotul, monoxidul de carbon, dioxidul de sulf etc. De exemplu, în cazul hidrurii de calciu reacțiile care au loc sînt următoarele:

$$CaH_2 + 2HOH \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$

$$CaH_2 + 2C_2H_5OH \longrightarrow Ca(OC_2H_5)_2 + 2H_2$$

$$CaH_2 + O_2 \longrightarrow CaO + H_2O$$

$$CaH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2HCl$$

$$CaH_2 + 2S \longrightarrow Ca(HS)_2$$

$$3CaH_2 + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2 + 3H_2$$

$$2CaH_2 + 2CO \longrightarrow 2CaO + CH_4 + C$$

$$CaH_2 + 2SO_2 \longrightarrow CaS_2O_4 + H_2$$

Dacă se încălzesc hidrurile acestor metale la circa 900°C, în prezența halogenurilor respective, în atmosfera de hidrogen, se formează produși solizi, cu aspect de mică, de tipul MHX (X = Cl, Br, I), care topesc între 660 și 860°C. Aceste halogeno-hidruri sînt compuși definiți și nu cristale mixte de forma $MH_2 \cdot MX_2$.

9.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Elementele din grupa II A formează cu oxigenul oxizi normali, de tipul MO, iar Ca, Sr și Ba formează și peroxizi de tipul MO_2. Peroxidul de beriliu nu a fost obținut pînă în prezent și nici peroxidul de magneziu pur. S-au obținut și superoxizi ai unor metale alcalino-pămîntoase, de forma MO_4, dar numai în amestec cu un mare procent (peste 90%) de peroxid.

Oxizii se formează prin arderea metalelor în aer sau oxigen, dar de obicei se prepară prin descompunerea termică a sărurilor lor cu oxoacizii, în deosebi a carbonaților. Sînt pulberi sau mase albe, greu fuzibile și foarte stabile (v. tabelul 9.4.). Prin topire în cuptor electric, prin sublimare sau prin

Tabelul 9.4

Cîteva proprietățile ale oxilzilor elementelor din grupa II-a

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Entalpia de formare (kcal · mol^{-1})	– 143,1	– 145,8	– 152,0	– 141,2	– 133,4
Temperatura de topire (°C)	2530	2800	2576	2430	1923
Greutatea specifică a oxidului cristalizat (în g · cm^{-3})	3,012	3,58	3,37	4,75	5,72

încălzire puternică în prezență de mineralizatori, se pot obține în stare cristalizată. Cu excepția BeO, care cristalizează în rețea tip wurtzită, toți ceilalți formează rețele ionice tip NaCl, numai că nodurile rețelei nu sînt ocupate de ioni monovalenți, ci de ioni divalenți M^{2+} și O^{2-}. Din cauza deosebirii dintre structurile rețelelor cristaline, BeO nu formează cristale mixte cu MgO și cu restul oxizilor. Nu formează cristale mixte nici MgO cu CaO din cauza diferenței mari dintre razele ionice.

Oxidul de beriliu este insolubil în apă. Oxidul de magneziu este relativ inert față de apă, în special după ce a fost încălzit la temperatură ridicată; proaspăt preparat reacționează însă încet cu apa cu formare de $Mg(OH)_2$. Oxizii de Ca, Sr, Ba, reacționează energic cu apa, cu degajare de căldură și formarea hidroxizilor respectivi.

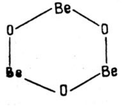
Peroxizii, MO_2, sînt substanțe albe, cristalizate, cu rețea ionică de tip C_2Ca și conțin ionul peroxidic O_2^{2-}. Stabilitatea peroxizilor crește cu creșterea caracterului electropozitiv al metalului; peroxidul de bariu se formează cel mai ușor prin trecerea aerului peste BaO încălzit. Superoxizii, MO_4, sînt substanțe galbene, care persistă la o slabă încălzire, dar prin încălzire mai puternică se descompun, cu formare de peroxizi. Spre deosebire de peroxizi, care formează cu acizii apă oxigenată, superoxizii pun în libertate și oxigen:

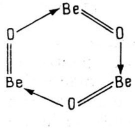
$$CaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O_2$$

$$CaO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Oxidul de beriliu, BeO, se prepară prin calcinarea hidroxidului, carbonatului, azotatului sau sulfatului de beriliu. Un oxid de beriliu, de mare puritate, așa cum reclamă studiile spectroscopice sau nucleare, se prepară prin descompunerea la 700—800°C a oxalatului de beriliu, purificat prin recristalizări fracționate. În cantități industriale, BeO se obține, după cum s-a menționat, prin prelucrarea berilului.

Oxidul de beriliu este polimorf; peste 800°C trece într-o modificație insolubilă în acizi și baze și relativ greu solubilă în KOH topit și în săruri topite, ca de exemplu $KHSO_4$. În mod surprinzător, se dizolvă însă într-o soluție fierbinte de sulfat de amoniu în H_2SO_4 conc. Modificația stabilă sub 800°C se prezintă în cristale hexagonale, în care fiecare atom de beriliu este înconjurat tetraedric de patru atomi de oxigen, distanța Be $\longleftrightarrow$ 0 fiind 1,65 Å. În stare de vapori, s-au identificat, prin spectrometrie de masă, molecule trimere, $(BeO)_3$, ce pot fi reprezentate ca cicluri normale covalente, sau ca cicluri cu legături coordinative:





În absența vaporilor de apă, BeO este unul din oxizii refractari cei mai puțin volatili și volatilitatea este și mai redusă în prezența altor oxizi, cum sînt MgO, CaO, Al_2O_3. Oxidul de beriliu este extrem de puțin reactiv. Se com-

bină la cald cu fluorul, cu clorul începe să reacționeze abia la 1050°C, iar cu bromul, iodul și sulful nu reacționează deloc. Nu este redus de metalele alcaline, iar cu carbonul reacționează numai peste 1900°C, pentru a forma carbura Be_2C:

$$2BeO + 3C \longrightarrow Be_2C + 2CO$$

În hidroxizi alcalini topiți se dizolvă numai modificația stabilă la temperatura obișnuită. Dintre toți acizii minerali, numai acidul fluorhidric dizolvă ușor, la rece, oxidul de beriliu calcinat.

Avînd o conductibilitate termică mare și un punct de topire foarte ridicat, oxidul de beriliu se întrebuințează pentru confecționarea acelor obiecte care trebuie să reziste la foc și la variații rapide de temperatură. Se întrebuințează în industria sticlei, ca moderator în reactorul atomic, la acoperirea scuturilor termice a navelor cosmice, și drept catalizator în unele sinteze organice.

Oxidul de magneziu, MgO, apare în natură sub forma mineralului numit *periclaz*, cristalizat în octaedri regulați, transparenți, de culoare cenușiu-verzuie. În industrie se obține prin calcinarea magnezitului ori a dolomitului. Se formează și prin arderea magneziului metalic în aer sau oxigen, precum și prin calcinarea hidroxidului, azotatului, carbonatului, oxalatului, chiar și a sulfatului de magneziu. În toate cazurile, rezultă o pulbere albă, amorfă, greu fuzibilă, rea conducătoare de căldură și electricitate, cunoscută sub denumirea de *magnezia usta* sau *magnezie calcinată*. Încălzită în cuptor electric, sublimează și se separă în stare cristalizată. Cristalizarea se poate realiza mai ușor prin încălzire cu mineralizatori, ca de exemplu boratul de calciu.

Oxidul de magneziu cristalizat nu reacționează cu apa și este greu atacat de acizi, pe cînd sub formă de pulbere se dizolvă ușor în acizi, și este atacat, încetul cu încetul, de apă și transformat în hidroxid. La temperatură ridicată este redus de cărbune (peste 2000°C) și de siliciul elementar, reacțiile fiind reversibile:

$$MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO; \; 4MgO + Si \rightleftharpoons 2Mg + Mg_2SiO_4$$

La temperatură ridicată, spre deosebire de BeO, este redus și de metalele alcaline.

Prin topirea oxidului de magneziu cu oxizii unor elemente trivalente, cum sînt Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 etc., se formează spineli, de formulă generală $MgM_2^{III}O_4$. Un spinel sintetic, cristalizat, se prepară prin încălzirea oxidului de magneziu, cu clorură de aluminiu, în prezența vaporilor de apă:

$$MgO + 2AlCl_3 + 3H_2O \longrightarrow MgO \cdot Al_2O_3 + 6HCl$$

Oxidul de magneziu se întrebuințează la fabricarea cărămizilor refractare necesare pentru a căptuși anumite cuptoare din industria metalurgică. Din oxid de magneziu se confecționează diferite ustensile care trebuie să reziste la temperaturi ridicate: creuzete, nacele, tuburi de combustie etc. Se întrebuințează la prepararea așa-numitului *ciment Sorel*, precum și la prepararea unor materiale artificiale de construcții *(xilolit, fibrolit)*. *Magnezia usta* se întrebuințează și în medicină, în deosebi ca neutralizant al hiperacidității gastrice.

Peroxidul de magneziu, MgO_2, nu s-a izolat ca atare. Din acţiunea apei oxigenate asupra oxidului sau a hidroxidului de magneziu se obţine o pulbere albă, care conţine un amestec de MgO şi MgO_2. Aceasta cedează oxigen la temperatura obişnuită. Unele produse care conţin MgO_2 se întrebuinţează la albitul ţesăturilor şi în medicină ca antiseptic.

Oxidul de calciu, CaO, sau *varul nestins*, se poate obţine prin metode similare celor menţionate la obţinerea oxidului de magneziu. În industrie se prepară prin încălzirea pietrei de var în cuptoare verticale, la 900—1000°C:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

La 900°C tensiunea dioxidului de carbon este mai mare decît presiunea atmosferică, încît acesta părăseşte sistemul şi echilibrul reacţiei se deplasează spre dreapta. Piatra de var din care se prepară CaO trebuie să fie cît mai curată; dacă este impurificată cu argilă, sau cu alte substanţe străine, se formează aşa-zisul *var ars mort*, care reacţionează greu cu apa.

Oxidul de calciu, obţinut prin descompunerea carbonatului, este o pulbere albă, amorfă, cu densitatea 3,16 g/cm³. Încălzită în flacără oxihidrică, emite o lumină foarte strălucitoare, numită *lumina lui Drumond*. Încălzită în cuptor electric la 2576°C topeşte, şi prin răcire se separă cristale cubice incolore de CaO, cu densitatea 3,37 g/cm³. Oxidul de calciu amorf este mai reactiv decît cel cristalizat. Oxidul de calciu reacţionează la rece cu fluorul, iar la 300°C, cu clorul, pentru a forma halogenurile respective. La temperatură ridicată reacţionează cu S, P, As, C, Si, Ti, B. Este redus la cald de magneziu, aluminiu, metalele alcaline şi alţi agenţi reducători. Peste 300°C se combină cu CO_2 şi cu SO_2, iar peste 500°C şi cu SO_3. Cu apa reacţionează energic la temperatura obişnuită.

Oxidul de calciu este folosit pe scară largă: în industria metalurgică ca material refractar pentru căptuşirea cuptoarelor şi ca fondant bazic, în industria sticlei şi a tăbăcăriei, în industria zahărului, la obţinerea varului stins, a carbidului etc.

Peroxidul de calciu, CaO_2, se obţine, sub formă de octahidrat, din acţiunea apei oxigenate asupra hidroxidului de calciu:

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow CaO_2 + H_2O$$

Produsul rezultat conţine cel mult 80% $CaO_2 \cdot 8\,H_2O$. Prin încălzire între 100 şi 130°C, în absenţa dioxidului de carbon, pierde apa de cristalizare şi formează CaO_2 anhidru. Acesta se poate obţine şi din acţiunea oxigenului asupra amalgamului de calciu. Este o pulbere albă, microcristalină, cu proprietăţi asemănătoare cu acelea ale peroxidului de bariu.

Oxidul de strontiu, SrO, se prepară, în mod obişnuit, ca şi oxidul de calciu, prin descompunerea termică a carbonatului. Deoarece tensiunea de disociaţie a carbonatului de stronţiu este mai mică decît a carbonatului de calciu, calcinarea trebuie efectuată la 1300°C. Oxidul de stronţiu este o pulbere albă, amorfă, care prezintă mare analogie din punct de vedere al proprietăţilor chimice cu oxidul de calciu.

Peroxidul de stronţiu, SrO_2, se obţine, sub formă de octahidrat, din acţiunea peroxidului de sodiu asupra unei soluţii apoase de sare de stronţiu, sau din acţiunea apei oxigenate asupra unei soluţii amoniacale de sare de stron-

țiu. Se prezintă sub formă de mici lamele sidefii, strălucitoare, care pierd apa prin ușoară încălzire. Octahidratul $SrO_2 \cdot 8\ H_2O$ este izomorf cu $CaO_2 \cdot 8H_2O$ și cu $BaO_2 \cdot 8\ H_2O$. Peroxidul de stronțiu este greu solubil în apă și ușor descompus de acizi, cu punere în libertate a apei oxigenate.

Oxidul de bariu, BaO, rezultă prin arderea bariului metalic, prin descompunerea termică a hidroxidului, azotatului, iodatului sau a peroxidului de bariu, la temperatură suficient de ridicată pentru ca oxidul format să nu fie impurificat cu peroxid. În tehnică, BaO se prepară deseori prin calcinarea unui amestec de $BaCO_3$ și cărbune sau BaC_2. Rolul acestor adaosuri este de a reacționa cu CO_2 rezultat din disociația carbonatului:

$$BaCO_3 \rightleftharpoons BaO + CO_2$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

În acest fel echilibrul se deplasează spre dreapta la o temperatură mai coborîtă decît temperatura la care tensiunea dioxidului de carbon devine egală cu o atmosferă și la care BaO, mai ușor fuzibil decît ceilalți oxizi omologi, începe deja să topească. Oxidul de bariu pur este o pulbere albă, probabil amorfă, cu greutatea specifică 4,7—5,72 g/cm^3. Din topitură, sau prin descompunerea completă a azotatului de bariu se obțin cristale cubice incolore. Proprietățile chimice ale oxidului de bariu sînt asemănătoare cu ale oxidului de calciu și ale oxidului de stronțiu.

Se întrebuințează la obținerea hidroxidului și a peroxidului de bariu, la confecționarea termocatozilor, în industria sticlei și a emailurilor.

Peroxidul de bariu, BaO_2, este cel mai important dintre peroxizii metalelor alcalino-pămîntoase. Se obține în cantități industriale prin încălzirea oxidului de bariu, în prezența aerului, între 500 și 600°C:

$$BaO + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons BaO_2; \quad \Delta H = -18,4\ \text{kcal.}$$

Reacția este reversibilă; peste 600°C peroxidul de bariu începe să se descompună și la 790°C presiunea oxigenului atinge o atmosferă. Se poate obține un peroxid de bariu foarte pur din acțiunea apei oxigenate asupra hidroxidului de bariu. Întîi se formează octahidratul $BaO_2 \cdot 8H_2O$, care prin deshidratare trece în BaO_2 anhidru.

Peroxidul de bariu este o pudră albă, paramagnetică, asemănătoare ca aspect cu MgO, dar mai compactă. La temperatura camerei se poate păstra mai mulți ani, fără să cedeze oxigen. Este greu solubil în apă, insolubil în alcool și eter. Cu apa se combină încet pentru a forma hidratul $BaO_2 \cdot 8H_2O$. Cu apa oxigenată formează $BaO_2 \cdot H_2O_2$, cristale microscopice monocline, incolore, care se descompun repede la temperatura obișnuită în BaO_2, H_2O și O_2.

Peroxidul de bariu are o acțiune oxidantă asupra soluțiilor anumitor săruri și reducătoare asupra altora. Astfel, sărurile de Fe(II) sînt oxidate, iar hexacianoferatul (III) de potasiu, sau sărurile metalelor nobile, sînt reduse:

$$BaO_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow K_6Ba[Fe(CN)_6]_2 + O_2$$

$$BaO_2 + HgCl_2 \longrightarrow Hg + BaCl_2 + O_2$$

Acizii diluaţi descompun BaO_2 cu punere în libertate de H_2O_2. Reacţia se produce şi cu dioxidul de carbon în prezenţa apei:

$$BaO_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow BaCO_3 + H_2O_2$$

Din acţiunea apei oxigenate calde asupra octahidratului $BaO_2 \cdot 8H_2O$ se formează *tetroxidul de bariu*, BaO_4, foarte puţin stabil. Acesta este un produs de adiţie al oxigenului la BaO_2.

Peroxidul de bariu se întrebuinţează în primul rînd la obţinerea apei oxigenate. Se mai întrebuinţează la albirea mătăsii, a fibrelor vegetale, a paielor, drept component al bombelor incendiare şi al amestecului aprinzător folosit în aluminotermie.

9.5.3. HIDROXIZI

Hidroxizii elementelor din grupa II A constituie un exemplu tipic de compuşi ale căror proprietăţi variază odată cu creşterea numărului atomic al elementelor care-i generează (v. tabelul 9.5). Bazicitatea creşte cu numărul atomic; $Be(OH)_2$ are un caracter amfoter la fel cu $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ este o bază slabă, $Ca(OH)_2$ şi $Sr(OH)_2$ sînt baze relativ tari, iar $Ba(OH)_2$ este, după hidroxizii alcalini, baza cea mai tare. Solubilitatea în apă, precum şi căldura de formare din oxizii respectivi şi apă (cu excepţia căldurii de formare a

Tabelul 9.5

Unele proprietăţi ale hidroxizilor

	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
Căldura de formare $MO + H_2O \longrightarrow M(OH)_2$ ($kcal \cdot mol^{-1}$)	−2,7	−7,3	−15,2	−14,7	−17,3
Coeficientul de conductibilitate, f_c, al soluţiei 0,031 *n* (la 25°C) h	—	—	0,703	0,737	0,831
Solubilitatea în g la 100 soluţie (la 20°C)	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$ (la 18°C)	0,1	0,7	3,4
Greutatea specifică (în $g \cdot cm^{-3}$)	1,920(α) 1,924(β)	2,40	2,239	3,625	4,463

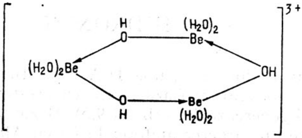
hidroxidului de stronţiu) cresc, de asemenea, odată cu creşterea numărului atomic. Reacţia de deshidratare:

$$M(OH)_2 \rightleftharpoons MO + H_2O$$

decurge cu atît mai greu, cu cît numărul atomic este mai mare.

Hidroxidul de beriliu, $Be(OH)_2$, se separă sub forma unui precipitat alb, gelatinos, amorf, din acţiunea unui hidroxid alcalin sau a hidroxidului de amoniu asupra soluţiilor sărurilor de beriliu, în absenţa dioxidului de carbon.

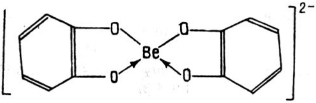
Dacă se introduce în soluție o cantitate insuficientă de hidroxid, încît numărul n de ioni OH^- care revin unui ion Be^{2+} să nu depășescă $n = 1$, soluția rămîne limpede. Dacă $n > 1$ începe să precipite hidroxidul de beriliu. Precipitarea unei soluții de clorură de beriliu este totală cînd $n = 2$, dar dacă în soluție există alți ioni (SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-) precipitarea este completă cînd $n = 1{,}8 - 1{,}9$, ceea ce constituie un indiciu că hidroxidul de beriliu care se separă în ultimul caz conține acești ioni. Faptul că precipitarea are loc numai cînd $n > 1$, sugerează formarea în prima etapă a unor specii solubile, de tipul $[Be(OH)^+]_n$. Din titrări electrometrice, s-a dedus că specia predominantă în soluție apoasă diluată este $[Be(OH)]_3^{3+}$. Dată fiind tendința de tetracoordinare a beriliului, este probabil că acest trimer are o structură ciclică, la care participă și molecule de apă, de forma:



Hidroxidul de beriliu amorf, proaspăt precipitat, are un mare conținut în apă, care variază prin păstrare în aer, în funcție de starea higrometrică. Este greu solubil în apă (v. tabelul 9.5), dar se dizolvă ușor chiar în acizi diluați (HF, HCl, H_2SO_4), cu formare de săruri de beriliu. În soluții concentrate de hidroxizi alcalini, sau în topituri alcaline, se dizolvă cu formare de berilați.

Este posibil ca în soluție să existe ionul berilat $[Be(OH)_4]^{2-}$ însă pînă în prezent nu s-a putut dovedi (*Everest, D.A.* și colab. 1962). Berilații nu se pot separa din soluție apoasă, deoarece hidrolizează foarte ușor; se pot separa din soluție alcoolică. Hidroxidul de beriliu se dizolvă în soluție apoasă de carbonat de amoniu și prin aceasta se deosebește de $Al(OH)_3$.

Soluțiile apoase care conțin agenți chelatizanți, cum sînt etilendiamina, pirocatehina etc. dizolvă hidroxidul de beriliu, cu formare de complecși chelatici:



Hidroxidul de beriliu amorf, păstrat timp îndelungat în aer sau în apă rece, cristalizează. Se cunosc două modificații cristaline: α—$Be(OH)_2$, metastabil și β—$Be(OH)_2$, stabil. Modificația α se formează prin electroliza unei soluții apoase de sare de beriliu sau prin precipitare directă cu azotit de amoniu în loc de amoniac. Se prezintă ca o pulbere albă, formată din microcristale hexagonale, cu greutatea specifică 1,920 g/cm³. Păstrată la aer nu absoarbe vaporii de apă și nu fixează CO_2 gazos. Este mai puțin solubilă în apă decît modificația amorfă, se dizolvă mai încet în acizi și foarte

puţin în soluţii de carbonat de amoniu. Modificaţia β se poate obţine prin hidroliza lentă a unei soluţii de berilat, încălzită între 105 şi 110°C. Se prezintă în octaedre aplatizate, incolore, cu greutatea specifică 1,924 g/cm³, birefringente şi dure. Determinările de raze *X* au arătat că are o structură ortorombică, asemănătoare cu ε—$Zn(OH)_2$, în care grupele OH^- sînt aranjate tetraedric în jurul ionului Be^{2+}. Hidroxidul de beriliu diferă de majoritatea celorlalţi hidroxizi cristalini, care au reţele stratificate. Diferenţa poate proveni din tăria cîmpului ionului Be^{2+}, care atrage grupele hidroxil într-o structură mai compactă decît permite o reţea stratificată, precum şi din imposibilitatea beriliului de a interveni cu un număr de coordinaţie mai mare de patru. *Modificaţia* β este mai inertă din punct de vedere chimic decît α—$Be(OH)_2$.

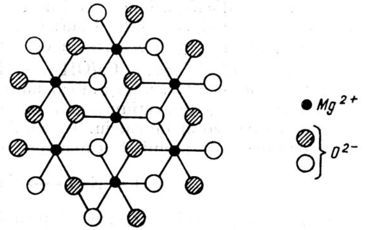


Fig. 9.3. Structura cristalină a brucitului.

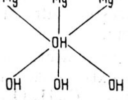
Hidroxidul de magneziu, $Mg(OH)_2$, se formează prin hidratarea oxidului de magneziu la cald, fie prin precipitarea ionilor Mg^{2+} din soluţie cu hidroxid de sodiu sau de potasiu. Precipitarea cu hidroxidul de amoniu nu este niciodată completă, iar în prezenţa sărurilor de amoniu nici nu are loc, deoarece produsul de solubilitate $P_s = [Mg^{2+}][OH^-]^2$ este relativ mare şi cum ionii NH_4^+ formează cu ionii OH^- o bază puţin disociată, echilibrul sistemului:

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

este deplasat total spre dreapta cînd concentraţia în ioni NH_4^+ este mare.

Hidroxidul de magneziu apare în natură ca mineral numit *brucit*, cristalizat în sistemul hexagonal. *Brucitul* are o reţea stratificată, similară cu cea întîlnită frecvent la hidroxizii altor metale bivalente (Ca, Cd, Mn, Fe, Co, Ni), precum şi la iodurile CdI_2, MgI_2, CaI_2. Fiecare strat este alcătuit din două reţele plane compuse din ioni de hidroxil, între care este intercalată o reţea plană de ioni Mg^{2+}, ce ocupă golurile octaedrice (fig. 9.3). Un ion Mg^{2+} este înconjurat de anioni OH^-, fiind legat de trei ioni OH^- a unei reţele şi de trei ioni OH^- a altei reţele plane.

Ionii OH^- sînt de asemenea hexacoordinaţi; formează trei legături cu trei ioni Mg^{2+} şi încă trei cu ioni OH^- dintr-un plan adiacent:



Distanţa minimă între doi ioni OH^- este 3,22 *Å*, ceea ce dovedeşte lipsa legăturilor de hidrogen. Atracţiile electrostatice dintre ionii de semn contrar şi

forțele van der Waals, asigură coeziunea rețelei. Se poate reproduce brucitul în laborator amestecînd soluții suficient de diluate, ce conțin ioni Mg^{2+} și ioni OH^-, în prezența de germeni de brucit.

Hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, se formează în reacția dintre calciu metalic, carbid și alți compuși ai calciului (CaH_2, Ca_3N_2 etc.) cu apa. Chimic pur se poate obține din acțiunea hidroxidului de potasiu, lipsit de CO_2, asupra unei soluții de azotat de calciu. În tehnică, hidroxidul de calciu se prepară prin combinarea oxidului de calciu cu apa:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + Cl,$$

Operația este puternic exotermă și poartă numele de stingerea varului, de unde provine și denumirea de var stins care se dă hidroxidului de calciu. Deoarece $Ca(OH)_2$ este relativ puțin solubil în apă (v. tabelul 9.5), la stingerea varului se obține așa-zisul lapte de var, care reprezintă o suspensie fină de $Ca(OH)_2$ într-o soluție saturată de hidroxid de calciu.

Hidroxidul de calciu este o pulbere albă, amorfă, a cărei solubilitate în apă scade cu creșterea temperaturii:

Temperatura (°C)	0	20	50	100
Solubilitatea exprimată în grame CaO la 100 *g* H_2O	0,131,	0,126,	0,098,	0,060.

Este mult mai ușor solubil în soluții de zahăr, cu formare de zaharat de calciu. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea hidroxidului de calciu la extragerea zahărului din melasă.

Hidroxidul de calciu cristalizat se obține prin evaporarea soluțiilor apoase de $Ca(OH)_2$. Formează cristale hexagonale cu rețea stratificată de tip brucit. Este mai puțin reactiv decît cel amorf.

Hidroxidul de calciu este un produs de largă întrebuințare: servește în construcții la prepararea mortarului, în industria zahărului, la caustificarea sodei, la prepararea clorurei de var, în tăbăcărie și ca neutralizant în multe operații din industrie și tehnică, fiind cea mai ieftină bază.

Hidroxidul de stronțiu. $Sr(OH)_2$, se poate obține prin metode similare celor menționate la obținerea hidroxidului de calciu. La combinarea oxidului de stronțiu cu apa se formează întîi $Sr(OH)_2$, care cu exces de apă trece în *octahidrat*, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, care se prezintă în cristale tetragonale incolore. Se cunoaște și un monohidrat, $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$. Dizolvarea octahidratului în apă este un proces endoterm (se absorb 14,6 kcal/mol), pe cînd dizolvarea hidroxidului de stronțiu anhidru este un proces exoterm (se degajă 11,6 kcal/mol). Solubilitatea în apă crește mult cu creșterea temperaturii, spre deosebire de hidroxidul de calciu.

Hidroxidul de stronțiu se întrebuințează în unele fabrici de zahăr, în locul hidroxidului de calciu, la extragerea zahărului din melasă; prezintă avantajul că zaharatul de stronțiu, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ este mai greu solubil decît zaharatul de calciu. Se mai întrebuințează ca materie primă în obținerea altor compuși ai stronțului.

Hidroxidul de bariu, $Ba(OH)_2$, rezultă la combinarea oxidului de bariu cu apa, sub formă de pulbere albă, amorfă, care topeşte fără să se descompună. Se poate obţine şi prin hidroliza azoturii de bariu:

$$Ba_3N_2 + 6HOH \longrightarrow 3Ba(OH)_2 + 2NH_3$$

Au fost propuse diferite procedee tehnice pentru obţinerea hidroxidului de bariu: descompunerea sulfurii de bariu, la temperatură ridicată, cu vapori de apă supraîncălziţi; hidroliza metasilicatului de bariu; electroliza clorurii de bariu cu catod de mercur etc.

Hidroxidul de bariu este cel mai solubil în apă dintre hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase; solubilitatea creşte mult cu creşterea temperaturii.

Temperatura (°C)	0	20	50	80
Solubilitatea exprimată în grame BaO la 100 g H_2O	1,5	3,84	11,7	90,8

Din soluţie apoasă se separă prin concentrare cristale tetragonale incolore de *octahidrat*, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, izomorfe cu $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. În vid sau în aer uscat, lipsit de CO_2, *octahidratul* se transformă în *monohidrat*:

$$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)_2 \cdot H_2O + 7H_2O$$

Hidroxidul de bariu încălzit în aer, între 500 şi 600°C, absoarbe oxigenul şi se transformă în peroxid. Prin fierberea unei soluţii de $Ba(OH)_2$ cu iod elementar, se formează iodură şi iodat de bariu:

$$6Ba(OH)_2 + 6I_2 \longrightarrow 5BaI_2 + Ba(IO_3)_2 + 6H_2O$$

Hidroxidul de bariu reacţionează cu CS_2 la 100°C cu formare de carbonat şi sulfură acidă de bariu:

$$2Ba(OH)_2 + CS_2 \longrightarrow BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$$

O soluţie apoasă saturată cu $Ba(OH)_2$ la temperatura camerei, aşa numita *apă de barită*, constituie un reactiv sensibil pentru CO_2, cu care precipită carbonatul de bariu, insolubil:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3$$

Hidroxidul de radiu, $Ra(OH)_2$, a fost obţinut în soluţie de *Maria Curie* şi *A. Debierne* prin acţiunea apei asupra radiului metalic. Este mai bazic decît $Ba(OH)_2$.

9.5.4. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Sulfurile neutre ale elementelor din grupa II A sînt substanţe ionice, de formulă generală *M*S. În stare perfect pură sînt de culoare albă. Cristalizează în reţea tip NaCl, cu excepţia sulfurii de beriliu care cristalizează în

rețea de tip blendă. În absența aerului sînt foarte stabile la temperatură ridicată. În soluție apoasă hidrolizează conform ecuației:

$$2MS + 2HOH \longrightarrow M(SH)_2 + M(OH)_2$$

Se formează sulfuri acide, $M(SH)_2$, care sînt tot substanțe ionice. Structura lor cristalină nu se cunoaște.

Acizii diluați descompun atît sulfurile neutre, cît și cele acide, cu degajare de hidrogen sulfurat:

$$MS + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + SH_2$$

$$M(SH)_2 + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + 2SH_2$$

Sînt descrise și unele polisulfuri, de formulă generală MS_X, care au fost studiate îndeosebi în ultima vreme. În nodurile rețelei cristaline ionii de polisulfură, S_X^{2-}, sînt dispuși în zig-zag. Stabilitatea polisulfurilor crește de la Ca spre Sr și Ba. Acizii descompun polisulfurile cu degajare de hidrogen sulfurat și separare de sulf.

O caracteristică a sulfurilor elementelor din grupa II A, îndeosebi a sulfurii de Ca, Sr, Ba, este proprietatea de fosforescență; după ce au fost supuse în prealabil acțiunii luminii, continuă să lumineze timp îndelungat la întuneric. Sînt fosforescente și soluțiile solide pe care aceste sulfuri le formează cu sulfurile metalelor grele. Culoarea emisă depinde mai ales de natura sulfurii metalului greu. Se pot obține astfel de preparate fosforescente prin calcinarea unui amestec format dintr-un oxid sau carbonat a unui metal alcalino-pămîntos, sulf, o mică cantitate de sare a unui metal greu, și o sare a unui metal alcalin, care servește drept fondant (pentru a coborî temperatura de topire). De exemplu, dacă se amestecă 40 g $SrCO_3$ cu 6 g S, 1 g Li_2CO_3, 1 g As_2S_3 și cu 2 cm^3 dintr-o soluție de $TlNO_3$ (1: 200) și se calcinează timp de 3/4 oră la circa 1200°C, rezultă un preparat care emite o lumină verde deschisă. Preparatele fosforescente se întrebuințează la obținerea unor vopsele luminoase ce servesc pentru colorarea diferitelor semnalizatoare.

Sulfura de beriliu, BeS, se formează din interacția directă a beriliului și sulfului la 1300°C sau prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra beriliului metalic la 900°C. Preparată direct din elemente și încălzită apoi în vid la 1300°C, dă o fosforescență albastră, comparabilă cu a sulfurilor de Ca, Sr, Ba.

Sulfura de beriliu arde în aer uscat dînd numai BeO și SO_2; nu se formează nici sulfat, nici sulfit. Cu apa hidrolizează mai încet la temperatura obișnuită decît sulfura de aluminiu.

Sulfura de magneziu, MgS, se obține destul de greu direct din elemente; trebuie să se lucreze la temperatură ridicată și să se evite excesul de magneziu. Se poate prepara în stare pură, trecînd vapori de sulfură de carbon peste sulfat de magneziu la 750°C:

$$3MgSO_4 + 4CS_2 \longrightarrow 3MgS + 4COS + 4SO_2$$

Sulfura de magneziu topește peste 2000°C. Încălzită în vid se volatilizează la 1300°C. Este puțin solubilă în apă. Vaporii de apă supraîncălziți o descompun în MgO, S, SO_2 și H_2S. Cu halogenii (Cl, Br, I) reacționează

energic, începînd de la 300°C, dînd halogenurile respective. Dacă se încălzește MgS cu apă și sulf se obține un lichid galben-închis, format dintr-un amestec de polisulfuri de magneziu. Lichidul se descompune, în contact cu aerul sau prin fierbere, în sulf, hidrogen sulfurat și hidroxid de magneziu.

Sulfura acidă de magneziu, $Mg(SH)_2$, se separă în stare anhidră dacă se trece un curent de H_2S uscat printr-o soluție eterică de halogenură de magneziu. În soluție apoasă se formează prin hidroliza sulfurii de magneziu amorfe, ori din acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei suspensii de MgO sau $MgCO_3$ în apă. Soluția este incoloră și foarte puțin stabilă; prin încălzire cedează H_2S, iar în contact cu aerul se oxidează treptat la tiosulfat și polisulfuri de magneziu.

Sulfura de calciu, CaS, se obține în stare pură prin acțiunea unui amestec de hidrogen sulfurat și hidrogen asupra carbonatului de calciu încălzit la 900°C:

$$CaCO_3 + H_2S \longrightarrow CaS + CO_2 + H_2O$$

Clorura de calciu poate fi transformată cantitativ în sulfură prin încălzire la temperatură ridicată într-un curent de hidrogen sulfurat. Prin reducerea sulfatului de calciu într-un curent de hidrogen, hidrogen sulfurat sau amoniac, la 900°C, se formează sulfura de calciu. În tehnică se prepară o sulfură de calciu, mai puțin pură, prin reducerea sulfatului cu cărbune:

$$CaSO_4 + 3C \longrightarrow CaS + CO_2 + 2CO$$

În aer uscat sulfura de calciu se oxidează încet trecînd în sulfat. În aer umed suferă și o parțială hidroliză cu formare de $Ca(HS)_2$ și $Ca(OH)_2$. Vaporii de apă transformă sulfura de calciu la 1200—1300°C în oxid:

$$CaS + H_2O \longrightarrow CaO + H_2S$$

Dioxidul de carbon reacționează peste 300°C cu sulfura de calciu, în prezența vaporilor de apă, și o transformă în carbonat:

$$CaS + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + H_2S$$

Sulfura de calciu este principiul activ al pastelor depilatoare, folosite în tăbăcărie și cosmetică. Pentru același scop se întrebuințează și polisulfurile de calciu, CaS_x.

Sulfura acidă de calciu, $Ca(HS)_2$, se prepară prin acțiunea îndelungată a H_2S asupra unei suspensii de $Ca(OH)_2$ sau CaS în apă. Din soluții concentrate de $Ca(HS)_2$ se separă prin răcire cristale incolore de $Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$. Toate operațiile trebuie efectuate în absența aerului.

Sulfura acidă de calciu este foarte solubilă în apă saturată cu hidrogen sulfurat. Hexahidratul, încălzit în absența aerului, se dizolvă în apa de cristalizare. Soluțiile apoase de $Ca(HS)_2$ sînt instabile; cedează H_2S și se formează $Ca(OH)_2$. Sînt descompuse de un curent de dioxid de carbon:

$$Ca(HS)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2H_2S$$

Această reacție prezintă importanță industrială, deoarece intervine într-una din etapele procesului de extragere a sulfului din sulfatul de calciu.

Polisulfurile de calciu, CaS_x, se pot obține pe cale uscată prin trecerea vaporilor de sulfură de carbon în exces peste carbură de calciu înroșită:

$$2CaC_2 + xCS_2 \longrightarrow 2CaS_x + (x + 4)C$$

sau prin topirea carburii de calciu cu exces de sulfocianură de potasiu:

$$CaC_2 + xKCNS \longrightarrow CaS_x + xKCN + 2C$$

Pe cale umedă, polisulfurile de calciu se prepară prin fierberea laptelui de var cu sulf în exces. În acest mod s-au obținut: CaS_3, CaS_4 și CaS_5. În reacția dintre o soluție de calciu în amoniac lichid cu un exces de soluție de sulf în amoniac lichid se formează cristale roșii de CaS_x.

Toate polisulfurile de calciu se descompun ușor.

Sulfurile de stronțiu și bariu, SrS, BaS, se pot obține prin metode analoage cu cele menționate la obținerea sulfurii de calciu. Procedeul industrial constă și în aceste cazuri în reducerea sulfaților de cărbune. Proprietățile sulfurii de stronțiu și ale sulfurii de bariu sînt asemănătoare cu ale sulfurii de calciu.

Importanță prezintă BaS, care se întrebuințează la prepararea litoponului și ca depilator.

Sulfura acidă de stronțiu, $Sr(HS)_2$ și *sulfura acidă de bariu*, $Ba(HS)_2$, se formează la trecerea unui curent de hidrogen sulfurat printr-o suspensie apoasă de $Sr(OH)_2$, respectiv $Ba(OH)_2$:

$$M(OH)_2 + 2H_2S \longrightarrow M(SH)_2 + 2H_2O$$

Din soluție concentrată se separă cristale aciculare, incolore, de compoziție $Se(HS)_2 \cdot 4H_2O$, respectiv $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$. Prin încălzire în atmosferă de hidrogen se deshidratează.

Tetrasulfura de stronțiu. Dacă se încălzește un amestec de SrS și sulf elementar cu apă, se obține un lichid siropos roșu-brun, din care se separă o masă cristalină, ce corespunde compoziției $SrS_4 \cdot 6H_2O$. Compusul este foarte higroscopic. Încălzit la 100°C pierde apă și formează dihidratul $SrS_4 \cdot 2H_2O$, care peste 100°C se descompune.

Trisulfura de bariu, BaS_3, se formează prin încălzirea oxidului de bariu cu exces de sulf:

$$4BaO + 10S \longrightarrow 3BaS_3 + BaSO_4$$

În stare pură se prepară prin încălzirea în tub închis, în vid, a unui amestec stoechiometric de BaS și S.

Trisulfura de bariu este de culoare galbenă, iar prin încălzire devine brună. Topește cu descompunere. Se decompune ușor și în soluție apoasă. Oxigenul o oxidează la tiosulfat de bariu.

Tetrasulfura de bariu, BaS_4. Prin fierberea unei soluții de $Ba(HS)_2$ cu sulf elementar, se obține un lichid, din care se separă cirstale roșii, aciculare de tetrasulfură de bariu, cristalizată cu una sau două molecule de apă.

Prin încălzire în vid pînă la 300°C se transformă în trisulfură și sulfat de bariu:

$$8BaS_4 \cdot H_2O \longrightarrow 7BaS_3 + BaSO_4 + 4H_2S + 6S + 4H_2O$$

Seleniuri și telururi. Congenerii sulfului, seleniul și telurul, formează cu elementele din grupa II A compuși binari de tipul *M*Se (seleniuri) și *M*Te (telururi). Majoritatea sînt compuși ionici, cristalizați în rețea de tip NaCl; fac excepție BeSe și BeTe, care cristalizează în rețea de tip blendă și MgTe, care cristalizează în rețea de tip wurtzită.

Seleniurile se prepară prin combinarea directă a elementelor la cald (BeSe, MgSe, CaSe) sau prin reducerea cu hidrogen a seleniaților:

$$CaSeO_4 + 4H_2 \longrightarrow CaSe + 4H_2O$$

Sînt descompuse de apă și de acizi.

Telururile se pot obține, de asemenea, prin sinteză directă sau prin reducerea cu hidrogen a telurațiilor ori a teluriților.

9.5.5. COMPUȘI CU ELEMENTE DIN GRUPA V A

Compușii binari ai metalelor din grupa II B cu azotul sînt azoturile (sau nitrurile), de formulă generală M_3N_2, și azidele, $M(N_3)_2$, iar compuși ternari, în compoziția cărora intră și hidrogenul, sînt amidurile, $M(NH_2)_2$ și imidurile, *M*NH. În general sînt compuși ionici, dar la unii se observă un caracter de trecere spre compuși atomici. De exemplu Be_3N_2 are o rețea cu legături parțial covalente, pe cînd rețeaua Ca_3N_2 este tipic ionică.

Azotura de beriliu, Be_3N_2, se formează din acțiunea azotului sau a amoniacului asupra beriliului metalic, între 1000 și 1100°C:

$$3Be + 2NH_3 \longrightarrow Be_3N_2 + 3H_2$$

Este o pulbere albă cristalină, care topește la 2200°C, iar peste această temperatură se disociază în elementele componente. Modificația stabilă are o structură cubică (*anti*-Mn_2O_3). O modificație hexagonală pare a se forma prin sublimarea sau prin încălzirea formei cubice la 1400°C.

Azotura de beriliu este descompusă prin fierbere cu apă în hidroxid de beriliu și amoniac:

$$Be_3N_2 + 6HOH \longrightarrow 3Be(OH)_2 + 2NH_3$$

Și mai ușor este descompusă de acizi și de soluțiile concentrate de hidroxizi alcalini. În ultimul caz se formează berilați.

Azida de beriliu, $Be(N_3)_2$, a fost izolată abia în anul 1954 de *Wiberg* și *Michaud.* Se formează la temperatură joasă în interacția dintre dimetilberiliu și o soluție suprasaturată de acid hidrazoic într-un amestec de eter și dioxan. Este o substanță albă, solubilă în tetrahidrofuran. Este ușor hidrolizată de apă.

Amidura de beriliu, $Be(NH_2)_2$, și *imidura de beriliu,* BeNH, au fost caracterizate relativ recent (*Jacobs H.* și *Juza R.*, 1970). Amidura s-a preparat din beriliu și amoniac la presiune ridicată și la o temperatură cuprinsă între 130 și 370°C. Este o substanță albă, cristalină, care încălzită în vid la circa 230°C se transformă în imidură, BeNH. Peste 250°C imidura trece în Be_3N_2.

Azotura de magneziu, Mg_3N_2, rezultă prin sinteză directă la 700°C, sau din acțiunea amoniacului asupra magneziului la 850°C. Se prezintă ca o masă amorfă verzuie, sau în mici cristale galbene. În stare perfect pură este incoloră. Este un compus ionic, cu o structură de tip cub centrat intern. La temperatură ridicată prezintă trei modificații alotropice. Iradiată cu lumină ultravioletă, prezintă o puternică fluorescență portocalie.

Este o substanță foarte reactivă; în aer umed hidralizează, iar acizii o descompun:

$$Mg_3N_2 + 6HOH \longrightarrow 3Mg(OH)_3 + 2NH_3$$

$$Mg_3N_2 + 8HCl \longrightarrow 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$$

La temperatură ridicată reacționează cu CO și CO_2, după următoarele ecuații chimice:

$$Mg_3N_2 + 3CO \longrightarrow 3MgO + N_2 + 3C$$

$$Mg_3N_2 + 3CO_2 \longrightarrow 3MgO + N_2 + 3CO$$

Reacționează cu alcoolul metilic și formează metilat bazic de magneziu, trimetilamină și amoniac:

$$Mg_3N_2 + 6CH_3OH \longrightarrow 3Mg(OH)OCH_3 + N(CH_3)_3 + NH_3$$

Reacția nu are loc cu alcoolul etilic.

Azida de magneziu, $Mg(N_3)_2$, se prepară similar cu azida de beriliu. Este solubilă în apă și insolubilă în eter. Prin încălzire se descompune cu explozie.

Amidura de magneziu, $Mg(NH_2)_2$, și *imidura de magneziu,* MgNH, s-a reușit să se obțină, tot de *Jacobs, H.* și *Juza, R.* (1970), din acțiunea amoniacului asupra magneziului la cald și la presiune ridicată, ca și în cazul compușilor corespunzători de beriliu. Lucrînd la presiune ridicată se reduce timpul de reacție de la 1,5—2 ani la cîteva ore. S-au preparat și amiduri duble de magneziu și metale alcaline , $M_2Mg(NH_2)_4$, unde M = Na, K, Rb, Cs. Acestea s-au obținut în interacția dintre magneziu și soluțiile de metale alcaline în amoniac lichid. Prin încălzire în vid se descompun și trec în imiduri duble și amoniac:

$$M_2Mg(NH_2)_4 \longrightarrow M_2Mg(NH)_2 + 2NH_3$$

Prin încălzire mai departe trec în Mg_3N_2.

Azoturile de calciu, stronțiu, bariu, Ca_3N_2, Sr_3N_2, Ba_3N_2, se obțin prin încălzirea metalului în atmosferă de azot.

Azotura de calciu se prezintă în mai multe modificații polimorfe, după condițiile de temperatură la care se prepară: sub 350°C se obține o modificație de culoare neagră, cristalizată în sistemul hexagonal; între 400 și 500°C se obține o modificație cubică de culoare brună, iar peste 1100°C se formează cristale galbene, transparente, de structură necunoscută încă.

Ca și Mg_3N_2, azoturile de Ca, Sr, Ba, sînt descompuse de apă și de acizi, cu formare de hidroxizi, respectiv de săruri și amoniac.

Azotura de stronţiu şi de bariu, încălzite în curent de hidrogen, trec în $Sr(NH_2)_2$, respectiv $Ba(NH_2)_2$, pe cînd azotura de calciu trece în hidrură, CaH_2 şi amoniac.

Azotura de calciu pare a fi cel mai bun desulfurant în obţinerea oţelului. Se întrebuinţează şi ca îngrăşămînt şi fungicid.

Azidele, $Ca(N_3)_2$, $Sr(N_3)_2$, $Ba(N_3)_2$, se obţin prin dizolvarea oxizilor sau hidroxizilor respectivi în acid hidrozoic. Sînt săruri incolore, cu structură ionică, solubile în apă. Sînt compuşi endotermi, cu următoarele entalpii de formare:

	$Ca(N_3)_2$	$Sr(N_3)_2$	$Ba(N_3)_2$
ΔH în kcal/mol	+ 75,8	+45,8	+8

Prin încălzire sau lovire se descompun cu explozie. După cum se vede din entalpiile de formare, azida de calciu este un exploziv mult mai puternic decît azida de stronţiu şi de bariu. Se întrebuinţează ca detonator al încărcăturilor explozive. În unele cazuri $Ca(N_3)_2$ se întrebuinţează şi ca sursă de azot.

Amidura de calciu, $Ca(NH_2)_2$, şi *amidura de stronţiu,* $Sr(NH_2)_2$, se formează prin dizolvarea metalelor în amoniac lichid şi descompunerea la cald a hexamminelor formate, conform schemei:

$$M(NH_3)_6 \longrightarrow M(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2$$

Amidura de bariu, $Ba(NH_2)_2$, se formează prin încălzirea bariului metalic, sau a hidrurii de bariu, în curent de amoniac:

$$BaH_2 + 2NH_3 \longrightarrow Ba(NH_2)_2 + 2H_2$$

Amidurile, similar cu azoturile, sînt descompuse de apă şi de acizi:

$$M(NH_2)_2 + 2HOH \longrightarrow M(OH)_2 + 2NH_3$$

$$M(NH_2)_2 + 4HCl \longrightarrow MCl_2 + 2NH_4Cl$$

Amidura de calciu şi amidura de stronţiu se transformă prin încălzire în vid înaintat în pernitruri, Ca_3Na_4, respectiv Sr_3N_4, care sînt descompuse de acizi diluaţi cu degajare de azot:

$$Sr_3N_4 + 8HCl \longrightarrow 3SrCl_2 + 2NH_4Cl + N_2$$

Imidurile, CaNH, SrNH şi BaNH, se obţin prin încălzirea menajată a amidurilor în vid:

$$M(NH_2)_2 \longrightarrow MNH + NH_3$$

Sînt substanţe de culoare galbenă (CaNH şi BaNH) sau roşie-portocalie (SrNH), cristalizate în reţea cubică cu feţe centrate.

Fosfuri, arseniuri, stibiuri. Compuşii metalelor alcalinopămîntoase cu omologii azotului sînt analogi nitrurilor, corespunzînd formulelor generale M_3P_2, M_3As_2, M_3Sb_2. Majoritatea se obţin prin combinarea directă a elementelor la temperatură ridicată, în absenţa aerului sau în atmosferă de hidrogen. Pînă în prezent s-a reuşit să se identifice compuşii binari ai magneziului cu

toate elementele din grupa V A, inclusiv cu bismutul. Aceştia au structuri de tipul celor care se întîlnesc la mulţi oxizi ai elementelor trivalente, deci la compuşi cu caracter heteropolar, numai că în locul anionului O^{2-} se află cationul M^{2+} (v. tabelul 9.6)

Tabelul 9.6

Structura compuşilor binari cu elementele din grupa V A

Reţea de tip *anti*-Sc_2O_3			Reţea de tip *anti*-La_2O_3		Tipuri neidentificate	
Be_3N_2	Be_3P_2	—	—	—	—	Sr_3N_2
Mg_3N_2	Mg_3P_2	Mg_3As_2	Mg_3Sb_2	Mg_3Bi_2	—	Ba_3N_2
α-Ca_3N_2	—	—	—	—	β-Ca_3N_2	—

Fosfurile şi arseniurile sînt descompuse de apă, şi mai uşor de acizii diluaţi, cu degajare de PH_3, respectiv AsH_3 şi formarea hidroxidului metalic corespunzător.

9.5.6. COMPUŞI CU CARBONUL

Metalele din grupa II A fiind elemente puternic electropozitive formează carburi cu caracter salin, de formulă generală MC_2. Carbura cea mai caracteristică a beriliului nu este însă BeC_2, ci Be_2C, iar magneziul mai formează compusul Mg_2C_3. Toate aceste carburi sînt descompuse de apă şi de acizi diluaţi la temperatura obişnuită, cu punere în libertate a anionilor C_2^{2-} respectiv C^{4-} şi C_3^{4-}, care sînt imediat hidrolizaţi, cu formare de hidrocarburi.

Carbura de beriliu, Be_2C, se formează fie prin combinarea directă a elementelor la 1300°C, fie prin încălzirea oxidului de beriliu cu cărbune în atmosferă de hidrogen, între 1950 şi 2100°C. Este un produs cristalin translucid, a cărui culoare variază de la galben la roşu-brun, datorită impurităţilor de cărbune. În stare pură se prezintă în cristale transparente roşii-cărămizii, cu structură de tip anti-fluorină, în care ionii Be^{2+} înlocuiesc ionii F^- şi ionii C^{4-} pe cei de Ca^{2+}. Numai ionii cu volum mic, cum sînt ionii Be^{2+} pot genera o astfel de structură, deoarece spaţiul pe care îl au la dispoziţie între ionii C^{4-}, aranjaţi într-o structură compactă, este limitat. Ionii Mg^{2+} sau Ca^{2+} nu sînt sificient de mici şi din această cauză formează carburi de tipul acetilurilor, MgC_2, CaC_2 sau Mg_2C_3.

Carbura de beriliu este o substanţă dură, zgîrie sticla şi cuarţul. Are greutatea specifică 2,44 g/cm³. Se descompune numai peste 2100°C, cu separare de grafit. Este descompusă de apă caldă şi de acizi diluaţi cu punere în libertate de metan, la fel cu Al_4C_3:

$$Be_2C + 4HOH \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

Cu soluţiile concentrate, fierbinţi, de hidroxizi alcalini formează berilaţi şi degajă CH_4. Carburile de tipul Be_2C, Al_4C_3, care conţin ionul C^{4-}, pot fi numite *metanuri*, prin analogie cu acetilurile.

Cu toate că Be_2C se comportă ca o carbură salină, este cel puțin parțial covalentă, Caracterul ionic al legăturii carbon-metal crește în grupă cu numărul atomic: Be < Mg < Ca < Sr < Ba < Ra.

Carbura de beriliu, BeC_2, se formează prin încălzirea pulberii de beriliu în curent de acetilenă la 450°C. Cu acizii diluați degajă C_2H_2.

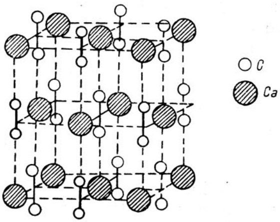


Fig. 9.4. Rețeaua carburii de calciu, CaC_2.

Carburile de magneziu, MgC_2, Mg_2C_3. Prin încălzirea pulberii de magneziu sau a oxidului de magneziu cu cărbune, se formează un amestec de acetilură de magneziu, MgC_2, și Mg_2C_3. Carbura MgC_2 se poate obține prin acțiunea vaporilor de benzen sau a acetilenei (la 500°C) asupra pulberii de magneziu. Carbura Mg_2C_3 se formează în proporție mare (75%) prin reducerea pentanului cu pulbere de magneziu la 700°C.

Acetilura de magneziu, MgC_2, se prezintă în cristale tetragonale, incolore, cu structură similară cu cea a carburii de calciu (v. fig. 9.4). Carbura Mg_2C_3 are o rețea hexagonală. Ambele sînt descompuse de apă sau de acizi diluați, cu formare de acetilenă, respectiv propină:

$$MgC_2 + 2HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + C_2H_2$$

$$Mg_2C_3 + 4HOH \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + HC{\equiv}C{-}CH_3$$

Sub acțiunea căldurii MgC_2 se transformă la 490°C în Mg_2C_3, iar aceasta începe la 700°C să disocieze în elemente.

Carburile CaC_2, SrC_2. BaC_2, sînt toate combinații tipic ionice, care cu apa pun în libertate acetilenă, deci trebuie privite ca acetiluri. În stare pură se prezintă în cristale tetragonale, incolore, transparente cu o structură de tipul CaC_2, reprezentată în fig. 9.4. Structura carburii de calciu poate fi considerată din punct de vedere geometric că provine din structura NaCl prin înlocuirea ionilor Na^+ cu Ca^{2+} și a ionillor Cl^- cu C_2^{2-}. Cum ionii $[C{\equiv}C]^{2-}$ au o formă alungită și sînt dispuși în aceeași direcție de-a lungul axelor celulei, se produce o distorsiune de la simetria cubică la cea tetragonală, cu o axă mai lungă decît celelalte două.

Carbura de calciu, CaC_2, cunoscută și sub denumirea de *carbid,* este cea mai importantă dintre carburile metalelor alcalino-pămîntoase. Se prepară în industrie prin încălzirea varului nestins (CaO) cu cosc sau cărbune de lemn, la 2500°C, în cuptor electric:

$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Electrozii sînt formați din blocuri uriașe de cărbune, prin care, în cuptoarele de mare capacitate, trece un curent de intensitate pînă la 50 000 amperi.

Carbura de calciu în stare pură este o masă cristalină incoloră (cea tehnică este cenușie), cu greutatea specifică 2,22 g/cm³ și cu temperatura de topire aproximativ 2300°C. Prezintă mai multe modificații polimorfe:

(1) *cubică*, stabilă peste 470°C; (2) *tetragonală*, stabilă între 25 și 450°C; (3) *o modificație de simetrie necunoscută* ce poate să existe sub 25°C și (4) *o formă metastabilă*.

Carbidul nu se dizolvă în nici un solvent. La temperatură ridicată pune metalele în libertate din oxizii lor, sau formează carbura metalului sau respectiv și CaO. La cald reacționează cu azotul și formează cianamida de calciu:

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C$$

Se întrebuințează pentru prepararea acetilenei, a cianamidei de calciu și ca agent reducător în metalurgie.

Compușii organo-metalici ai beriliului sînt compuși covalenți de tip mixt, RBeX sau de tipul R_2Be. Primii se obțin în mediu anhidru din acțiunea pulberii de beriliu asupra unei halogenuri (preferabil o iodură) de alchil sau aril, în prezența unui catalizator ($HgCl_2$):

$$Be + RX \longrightarrow RBeX$$

Prin termoliză se transformă în compuși simetrici:

$$2RBeX \longrightarrow BeR_2 + BeX_2$$

Metoda cea mai convenabilă pentru obținerea compușilor simetrici constă în interacția dintre o halogenură de beriliu și un *compus Grignard* sau un *alchil-* ori *aril*-litiu, în mediu de eter anhidru:

$$BeCl_2 + 2RMgX \longrightarrow R_2Be + MgX_2 + MgCl_2$$

Compușii R_2Be sînt substanțe lichide, sau solide, cu puncte de topire coborîte și cu o mare reactivitate; se aprind spontan în aer și sînt hidrolizate de apă.

În stare solidă, dimetil-beriliul $(CH_3)_2$Be, prezintă o structură macromoleculară unidimensională (fig. 9.5) cu punți de metil și cu o repartiție aproximativ tetraedrică a grupărilor CH_3 în jurul atomilor de beriliu. Ținînd cont de faptul că atomul Be nu posedă suficienți electroni pentru a forma patru legături de cîte doi electroni cu cei patru vecini CH_3 în punte, înseamnă că acestea nu se pot realiza decît prin legături policentrice, la fel ca la trimetil-aluminiu și la hidrurile de bor.

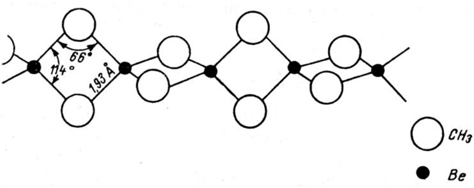


Fig. 9.5. Structura macromoleculară a dimetil-beriliului, $(CH_3)_2$Be.

Orbitalul hibrid sp^3 liber a unei grupări metil, ocupat cu un electron, formează cu cîte un orbital de la fiecare din cei doi atomi de Be de care se leagă, un orbital de legătură tricentric, care este ocupat de doi electroni, aşa cum este arătat schematic în fig. 9.6. Pentru ca orbitalii atomilor de beriliu să se poată acoperi, trebuie ca axele acestor orbitali să nu formeze un unghi prea mare cu axa C—C; deci unghiul Be—C—Be trebuie să fie mic. Se remarcă apoi că orbitalii metalici trebuie să se acopere într-o anumită măsură, după cum se vede în fig. 9.6., ceea ce înseamnă de fapt existenţa unei legături metal-metal. În stare de vapori, dimetil-beriliul se află aproape în totalitate în stare dimeră. Alchil-derivaţii superiori ai beriliului sînt mai puţin polimerizaţi decît $(CH_3)_2Be$, aşa de exemplu, diizopropil-beriliul este dimer în benzen. Gradul de polimerizare mai mic poate fi datorit unor impedimente sterice.

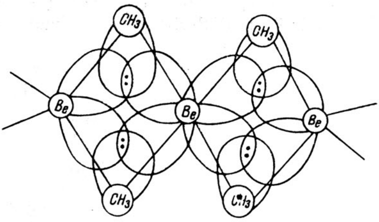
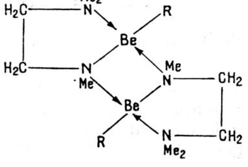


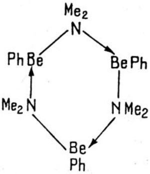
Fig. 9.6. Acoperirea orbitalilor în $[Be(CH_3)_2]_n$ (punctul reprezintă electronii din orbitali)

Rolul factorilor sterici asupra asociaţiei moleculare a fost confirmat prin studiul unor ammine complexe a compuşilor organo-metalici ai beriliului şi ai magneziului. Astfel, $Bu^t_2Be\ OEt_2$, în care Bu^t = *terţ-butil,* reacţionează cu tetrametil-etilendiamină pentru a da un complex cristalin 1:2, în care numai unul din cei doi atomi de azot este coordinat la atomul de beriliu. Compusul analog al magneziului (cu volum atomic mai mare) poate coordina patru atomi de azot, dînd un compus dimer. Complexul cu N,N,N'-trimetil-etilen-diamina, $[Bu^tBe(NMeCH_2CH_2NMe_2)]$, este tot monomer, pe cînd complecşii corespunzători ai magneziului şi zincului sînt dimeri. Dacă se înlocuieşte însă Bu^t cu Pr^n (*n*-propil) sau cu Pr^i (izopropil) se obţin specii dimere şi de la beriliu, cu următoarea structură:



$R = Ph, Pr^n, Pr^i$

Aminele secundare Me_2NH și Ph_2NH reacționează cu Ph_2Be pentru a da $[PhBeNMe_2]_3$ și $[PhBeNPh_2]_2$. În primul compus beriliul este tricoordinat:



Compușii de tipul $RBeNR'_2$ sînt toți trimeri cînd $R' = Me$, pe cînd dacă $R' > Me$ rezultă dimeri, cu excepția compusului $[MeBeNEt_2]_3$.

Deoarece alchil-derivații beriliului prezintă un deficit de electroni, formează cu moleculele ce conțin atomi donori compuși mai stabili, cum ar fi $[(CH_3)_3N^{(+)} \longrightarrow Be^{(-)}(CH_3)_2]_2$, care este stabil și în stare de vapori. Cu aminele aromatice pot forma complecși colorați cum este de exemplu compusul cu 2,2'-dipiridil, $[dipyBe(C_2H_5)_2]$. Culoarea se consideră că s-ar datora unui transfer de electroni de la legătura M—C la orbitalul neocupat al aminei, legătura Be—C putînd acționa astfel ca donor.

Compușii organo-magnezieni, ca și alți compuși organici ai metalelor bivalente, pot fi de două tipuri: (1) *compuși organo-magnezieni micști*, $RMgX$ (X = Cl, Br, I), cunoscuți sub denumirea de compuși sau reactiv Grignard, care sînt cei mai importanți, și (2) *dialchil-* sau *diaril-magneziu*, mult mai puțin importanți.

Compușii Grignard se formează în interacția dintre magneziu metalic și un derivat halogenat, într-un solvent donor, de obicei eter anhidru:

$$Mg + RX \longrightarrow RMgX$$

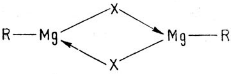
Problema structurii lor în soluție a fost mult controversată și nu complet elucidată. Studiul schimbului cu trasor *Mg în sistemele: $(C_2H_5)_2Mg + {}^*MgBr_2$; $(C_6H_5)_2Mg + {}^*MgBr_2$ și $C_2H_5MgBr + {}^*MgBr_2$, în mediu de eter, indică un echilibru de tipul:

$$R_2Mg + MgX_2 \rightleftharpoons 2RMgX \rightleftharpoons (RMgX)_2$$

Gradul de asociație depinde mult de natura solventului și de natura halogenului X.

Spectrele RMN și IR au arătat mică deosebire între soluțiile ce conțin compuși Grignard și soluțiile ce conțin dialchil-derivații corespunzători. Cu toate acestea, datele experimentale concordă mai bine cu faptul că specia predominantă în soluție este RMgX, dar în anumite condiții poate predomina

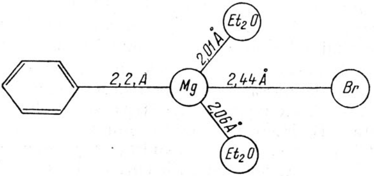
amestecul echimolecular de R_2Mg și MgX_2. Forma dimeră poate fi $(RMgX)_2$, cu halogen în punte:



sau $R_2Mg \cdot MgX_2$, fie ambele forme în echilibru.

Legătura Mg—C în acești compuși este mai ionică decît legătura Be—C; soluțiile eterice ale compușilor organo-magnezieni micști conduc curentul electric.

Din soluție eterică, prin evaporare în condiții anhidre și în absența aerului, se pot separa compuși cristalizați de forma $RMgX \cdot 2Et_2O$. Studiul difracției cu raze X a celor doi compuși cristalini $C_2H_5MgBr \cdot 2Et_2O$ și $C_6H_5MgBr \cdot 2Et_2O$ a arătat că sînt alcătuiți din molecule discrete, în care atomul de magneziu este înconjurat tetraedric de radicalul organic, de atomul de brom și de două molecule de eter:



S-au putut iuzola în stare pură dialchil- și diaril- derivați ai magneziului, R_2Mg. Aceștia sînt foarte sensibili la aer și la apă, care-l hidrolizează imediat. Dau reacții similare compușilor $RMgX$. Studiul cristalografic cu raze X a arătat că $(C_2H_5)_2Mg$ are o structură polimeră în lanț, cu grupe etil în punte, foarte asemănătoare cu cea a compusului $(CH_3)_2Be$. Compusul cu ciclopentadiena, $(C_5H_5)_2Mg$ are o structură *sandwich*, la fel cu ferocenul.

Dintre toți compușii organo-metalici, cei mai importanți în sinteza organică continuă să fie *compușii Grignard*; atît din cauza ușurinței cu care se obțin, cît și din cauza reactivității lor moderate, în comparație cu reactivitatea altor compuși organometalici.

În ce privește compușii organo-metalici ai calciului, stronțiului și bariului, aceștia sînt de importanță minoră.

9.5.7. HALOGENURI

Din studiul halogenurilor metalelor din grupa II A se remarcă în primul rînd deosebirea dintre proprietățile halogenurilor de beriliu și proprietățile halogenurilor celorlalte elemente din grupă, iar în al doilea rînd deosebirea dintre proprietățile fluorurilor și a celorlalte halogenuri.

Energia mare, necesară formării ionului Be^{2+}, face să aibă un oarecare caracter covalent chiar și BeF_2, iar $BeCl_2$, $BeBr_2$ și BeI_2 sînt compuși cu caracter predominant covalent, în timp ce toate halogenurile de Mg, Ca, Sr, Ba, Ra sînt compuși tipic ionici. Din electronegativitățile beriliului și a halogenurilor (după *Pauling*), s-a calculat procentul de caracter ionic al legăturilor Be-halogen:

Be—F	80%	Be—Br	35%
Be—Cl	42%	Be—I	25%

Cu toate că aceste date nu au decît o valoare estimativă, indică, totuși, o creștere a caracterului covalent de la BeF_2 spre BeI_2. Caracterul covalent se reflectă în proprietățile acestor halogenuri. Astfel, $BeCl_2$ anhidră are un punct de topire relativ coborît (405°C), o conductibilitate electrică foarte mică în stare topită, o apreciabilă solubilitate în solvenți organici, iar în stare solidă fumegă la aer umed, în urma hidrolizei.

Din cauza energiei mari de hidratare a ionului Be^{2+}, toate halogenurile de beriliu sînt substanțe extrem de higroscopice și hidrolizează ușor; în consecință nu pot fi preparate decît în condiții anhidre. La halogenurile solubile a omologilor beriliului hidroliza începe numai la temperatură ridicată.

În stare hidratată, halogenurile, ca și celelalte săruri de beriliu, formează cristale ionice; energia de hidratare compensează energia de ionizare. În cristalohidrați, cum este de exemplu $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, și în soluție apoasă, ionul Be^{2+} este tetrahidratat, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, fiind înconjurat tetraedric de cele patru molecule de apă, strîns legate. În cristalohidrați și în soluție apoasă, ionul Mg^{2+}, avînd volum ionic mai mare și suficienți orbitali în sfera exterioară de coordinație, este hexahidratat, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. Cele șase molecule de apă sînt dispuse octaedric în jurul ionului Mg^{2+} și sînt mai slab legate decît în aquaionul de beriliu.

Tendința halogenurilor CaX_2 (X = Cl, Br, I), de a forma hidrați este, de asemenea, foarte pregnantă. Această tendință scade însă de la Ca la Sr, Ba, Ra, cu descreșterea energiei de hidratare.

Fluorurile elementelor din grupa II A ocupă un loc special prin faptul că, exceptînd BeF_2, sînt greu solubile în apă, în timp ce toate celelalte halogenuri sînt foarte ușor solubile în apă.

Un aspect important al chimiei fluorurii de beriliu și al fluoroberilaților este raportul structural între acești compuși și SiO_2, respectiv silicații. Este un caz particular al unei relații generale care se constată între sistemele oxizi și fluoruri, datorită valorilor apropiate dintre razele ionilor O^{2-}, F^- (1,40 Å, respectiv 1,36 Å) și polarizabilitățile lor. Ca și SiO_2, fluorura de beriliu are un raport al razelor ionice $Be^{2+}/F^- \sim 0,3$, valoare care după *Goldschmidt* permite compușilor de tip AB_2 să formeze sticle. Într-adevăr BeF_2 a fost cunoscută timp îndelungat numai sub forma unei mase sticloase, care, după *Warren*, are o structură asemănătoare cu a sticlei de cuarț. Și în stare cristalizată BeF_2 stă în strînsă legătură structurală cu SiO_2; peste 516°C prezintă o *modificație de tip β-cristobalit*, iar sub 430°C o *modificație de tip α-cuarț*. Relația dintre BeF_2 și SiO_2 este ilustrată și prin proprietățile fluorurii topite,

care prezintă o vîscozitate mare și o conductibilitate electrică mică. Această comportare indică pentru fluorura de beriliu lichidă o structură neionică, similară cu aceea a SiO_2 și B_2O_3 în stare topită.

Fluorura se mai deosebește de celelalte halogenuri de beriliu și prin proprietatea de a forma halogenuri complexe. Stabilitatea halogenurilor complexe de beriliu variază în sensul $F \gg Cl > Br > I$. În aceste halogenuri complexe legătura este esențial electrostatică și ca atare cele mai puternice sînt legăturile în care o rază ionică mică este asociată cu o slabă polarizabilitate, parametrii care în seria halogenilor descresc monoton de la I^- la F^-.

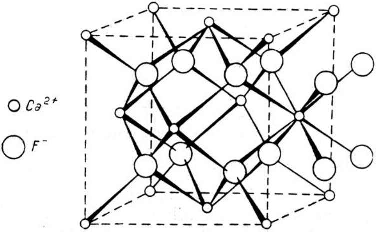


Fig. 9.7. Rețeaua florurii de calciu.

Referindu-ne la fluorurile celorlalte elemente din grupă, trebuie să menționăm că acestea se deosebesc nu numai prin insolubilitatea în apă, așa cum s-a spus, dar și prin structura lor cristalină. Fluorura de magneziu are o structură de *tip rutil*, pe cînd MgX_2 (X = Cl, Br, I) formează rețele stratificate de *tip brucită*. Fluorurile CaF_2, SrF_2, BaF_2, RaF_2 cristalizează toate în rețea de *tip fluorină* (fig. 9.7), care este caracteristică multor compuși binari de formulă generală AB_2. Fluorina este cubică; în rețea ionii Ca^{2+} sînt dispuși în colțurile și centrele fețelor. Fiecare ion Ca^{2+} este înconjurat de opt ioni F^-, care ocupă centrele celor opt cuburi mici în care se poate desface cubul elementar. Un ion F^- este înconjurat tetraedric de patru ioni Ca^{2+}, deci N.C. (numărul de coordinație) $Ca^{2+}/F^- = 8/4$. În rețeaua fluorinei cristalizează și $SrCl_2$. Clorura de calciu formează o rețea asemănătoare cu cea a MgF_2, care a suferit însă o deformare de la simetria tetragonală la cea rombică. În $CaCl_2$ fiecare ion Ca^{2+} este înconjurat de $6Cl^-$, dispuși în vîrfurile unui octaedru deformat: patru la distanță de 2,76 Å, iar doi la distanța de 2,70 Å.

Fluorura de beriliu, BeF_2, se obține în mod obișnuit după metoda lui Lebeau prin descompunerea termică a tetrafluoroberilatului de amoniu:

$$(NH_4)_2[BeF_4] \longrightarrow BeF_2 + 2NH_4F$$

Se prezintă ca o sticlă, formată din lanțuri cu punți de fluor ... F_2BeF_2Be ..., orientate la întîmplare. Este higroscopică și ușor solubilă în apă. Măsurători electrochimice au dovedit prezența în soluție apoasă a speciilor BeF^+, BeF_2, BeF_3^- și BeF_4^{2-}. Existența anionilor complecși fluoroberilați a fost confirmată și prin obținerea de săruri ale acestora. În sistemul NH_4F—BeF_2 s-au pus în evidență: $(NH_4)_2[BeF_4]$ și $NH_4[BeF_3]$, iar în sistemul KF—BeF_2 au fost identificați compușii: $K_2[BeF_4]$; $K[BeF_3]$; $K_3[BeF_5]$ și $K[Be_2F_5]$. Anionii fluoroberilați sînt parțial hidrolizați în soluție, dacă nu se află în prezență un mare exces de ioni F^-.

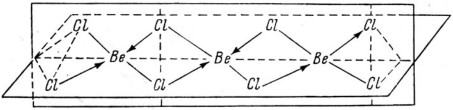


Fig. 9.8. Structura polimerului $(BeCl_2)_n$.

Anionul $[BeF_4]^{2-}$, cu structură tetraedrică, seamănă mult cu anionul SO_4^{2-}, iar tetrafluoroberilații prezintă multe analogii cu sulfații corespunzători. Așa de exemplu, tetrafluoroberilații de Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} cristalizează cu 6, respectiv 6 și 7 molecule de apă, la fel cu sulfații corespunzători, cu care sînt izomorfi. $Pb[BeF_4]$ prezintă structură și solubilitate similară cu $PbSO_4$, iar $Ba[BeF_y]$ este izomorf cu $BaSO_y$. Fluoroberilații prezintă analogii structurale cu și silicații: $Li[BeF_3]$ cristalizează în același tip de rețea cu enstatitul, $Mg_2[Si_2O_6]$; $Li_2[BeF_4]$ cu willemitul, $Zn_2[SiO_4]$; $Ca[BeF_4]$ cu zirconul, $Zr[SiO_4]$ etc.

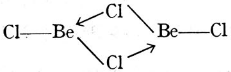
Clorura de beriliu, $BeCl_2$, se obține în stare anhidră prin încălzirea în curent de clor a unui amestec de BeO și cărbune, între 600 și 800°C:

$$BeO + Cl_2 + C \longrightarrow BeCl_2 + CO$$

Se mai poate prepara: din acțiunea clorurii de sulf sau a fosgenului asupra oxidului de beriliu; prin clorurarea directă a beriliului metalic sau a carburii de beriliu.

Clorura de beriliu formează o masă cristalină albă, foarte higroscopică. Are p.t. relativ scăzut ($\sim$ 440°C) și fierbe la 520°C. Cristalele sînt alcătuite din lanțuri infinite, cu punți de clor (fig. 9.8). Coordinarea Be nu este exact tetraedrică, deoarece unghiurile Cl—Be—Cl sînt numai de 98°, ceea ce înseamnă că unitățile $BeCl_2Be$ sînt întrucîtva alungite în direcția axei lanțului.

Clorura de beriliu sublimează ușor la temperatură ridicată, ($\sim$ 488°C). În stare de vapori constă din molecule monomere, liniare, Cl—Be—Cl, dar la temperatură mai coborîtă există și cantități apreciabile ($\sim$ 20% la 560°C) de dimer, $(BeCl_2)_2$, în care Be este tricoordinat:



Clorura de beriliu se dizolvă în apă cu degajare mare de căldură, iar soluția prezintă o reacție puternic acidă, din cauza hidrolizei. Din soluție clorhidrică, care împiedică hidroliza, se separă prin evaporare cristale incolore monocline de *tetrahidrat*, $[Be(H_2O)_4]Cl_2$. Se dizolvă ușor în solvenți donori (alcooli, eteri, aldehide, cetone etc.). Cu eterul formează produsul de adiție $BeCl_2 \cdot 2(C_2H_4)O$. Tendința clorurilor de beriliu, precum și a $BeBr_2$, BeI_2 de a forma produși de adiție cu liganzi neutrii este mare; de exemplu cu NH_3 gazos, $BeCl_2$ anhidră formează amoniacați $BeCl_2 \cdot nNH_3$ (n = 2; 4; 6; 12).

Studiul diagramei de fază a sistemului $BeCl_2$—MCl (M = metal alcalin) a pus în evidenţă existenţa ionului $BeCl_4^{2-}$, însă acesta este instabil şi nu poate exista în soluţie.

O caracteristică a $BeCl_2$ este capacitatea de a funcţiona drept catalizator în *reacţiile Friedel-Crafts*; şi din acest punct de vedere este foarte asemănătoare cu clorura de aluminiu. Clorura de beriliu poate funcţiona şi ca un catalizator de polimerizare, de exemplu în polimerizarea epoxizilor.

Bromura de beriliu, $BeBr_2$, se prepară şi se comportă analog cu $BeCl_2$. În stare anhidră formează cristale aciculare incolore, care sublimează uşor (la 473°C).

Iodura de beriliu, BeI_2, se poate prepara prin încălzirea beriliului cu iod în tub închis, sau prin acţiunea acidului iodhidric asupra pulberii de beriliu la 600°C. Se prezintă în mici cristale higroscopice, care topesc la 480°C şi fierb la 488°C. Prin încălzire în aer se transformă în oxid. Proprietăţile iodurii de beriliu sînt asemănătoare cu cele ale $BeCl_2$ şi $BeBr_2$.

Fluorura de magneziu, MgF_2, fiind greu solubilă în apă, precipită din soluţiile sărurilor de magneziu sub acţiunea ionilor F^-. Se prezintă în cristale tetragonale, care topesc la 1265°C şi fierb la 2260°C. Cu fluorurile alcaline formează săruri duble, de forma $M^IF \cdot MgF_2$ şi $2M^IF \cdot MgF_2$.

Clorura de magneziu. $MgCl_2$, apare în zăcămintele de săruri de potasiu (v. 7.1) sub formă de hexahidrat, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, numit *bischofit* şi sub formă de *carnalit*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Mari cantităţi de $MgCl_2$ se află, după cum s-a mai menţionat (v. 9.1), dizolvate în apa de mare, de unde a început să se extragă în ultima vreme.

În industrie clorura de magneziu se obţine din soluţiile reziduale rămase la prelucrarea carnalitului după îndepărtarea clorurii de potasiu. Prin concentrarea acestor soluţii se separă $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, sau la o evaporare mai avansată cristalizează un produs mai sărac în apă.

Clorura de magneziu anhidră se poate obţine din MgO şi HCl gazos uscat sau Cl_2, dar mai comod se poate obţine prin încălzirea carnalitului de amoniu, $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ în curent de acid clorhidric gazos. În stare pură topeşte la 715°C şi fierbe la 1412°C.

Clorura de magneziu formează cristale hexagonale, incolore, foarte higroscopice şi extrem de solubile în apă. Din soluţie apoasă se separă, în funcţie de concentraţie şi temperatură, diferiţi *cristalohidraţi*: cu 2, 4, 6, 8 şi 12 molecule de apă. Cel mai important este *hexahidratul* $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$, stabil între 3,4 şi 116,7°C. Se prezintă în cristale monocline, incolore, delicvescente, cu greutatea specifică 1,56 g/cm³. Apa nu poate fi îndepărtată complet; prin încălzire se degajă HCl şi se formează cloruri bazice de diferite compoziţii, de exemplu:

$$2MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{t^\circ} Mg_2OCl_2 + 2HCl + 5H_2O$$

Peste 500°C se obţine MgO şi Cl_2.

Clorura de magneziu se întrebuinţează, în amestec cu MgO, la prepararea cimentului Sorel. Se mai întrebuinţează la impregnarea ţesăturilor pentru a le menţine flexibile, la impregnarea lemnului, precum şi la obţinerea magneziului metalic şi a diferiţilor compuşi de magneziu.

Bromura de magneziu, $MgBr_2$, se formează din acțiunea vaporilor de brom asupra unui amestec de MgO și cărbune, încălzit la roșu. *Iodura de magneziu*, MgI_2, se obține prin sinteză directă, la 600°C. Ambele se prezintă în cristale hexagonale, incolore, delicvescente, foarte solubile în apă, solubile în alcooli inferiori și în eter. Au proprietăți asemănătoare cu ale clorurii de magneziu. *Hexahidratul*, $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ este izomorf cu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și se găsește în mici cantități în bischofit și în carnalit. Se cunoaște și *decahidratul*, $MgBr_2 \cdot 10H_2O$. Iodura de magneziu cristalizează din soluție apoasă cu 8 și cu 10 molecule de apă. Între 43° și 210°C este stabil $MgI_2 \cdot 6H_2O$.

Fluorura de calciu, CaF_2, apare în mari cantități în natură sub forma mineralului *fluorină* (v. 9.1). Din acțiunea ionilor F^- asupra soluțiilor sărurilor de calciu precipită CaF_2 în stare gelatinoasă. În stare cristalină se poate obține CaF_2 prin descompunerea carbonatului de calciu cu acid fluorhidric. Cristalele sînt cubice, incolore, cu p.t. 1418°C și p.f. 2500°C. Fluorura de calciu este greu solubilă în apă și în acizi tari diluați. Se dizolvă în acid sulfuric concentrat la cald cu formare de acid fluorhidric:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

Este hidrolizată de vaporii de apă la 900°C:

$$CaF_2 + H_2O \longrightarrow CaO + 2HF$$

La temperatură ridicată reacționează cu pentoxidul de fosfor:

$$5CaF_2 + 6P_2O_5 \longrightarrow 2PF_5 + 5Ca(PO_3)_2$$

Un amestec de fluorură de calciu și anhidridă borică, formează cu acidul sulfuric trifluorură de bor:

$$3CaF_2 + 4B_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2BF_3 + 6HBO_2 + 3CaSO_4$$

Prin evaporarea lentă a unei soluții de hidroxid de calciu într-un mare exces de acid fluorhidric concentrat se separă sarea acidă $CaF_2 \cdot 2HF \cdot 6H_2O$, care este mai solubilă în apă decît CaF_2.

Fluorura de calciu are o căldură de formare foarte mare, din care cauză este stabilă, la temperatură ridicată, față de agenți reducători. Este una din puținele substanțe care nu este atacată de uraniu topit. Din această cauză se întrebuințează la confecționarea creuzetelor și a formelor pentru fabricarea uraniului metalic compact, necesar în pilele atomice (pentru utilizările fluorinei vezi 9.1).

Clorura de calciu, $CaCl_2$, se găsește în natură numai în soluție (în hidrosferă). Ea apare ca produs secundar sau deșeu în multe procese industriale, în deosebi în *procedeul Solvay* de preparare a carbonatului de sodiu. Aceste deșeuri servesc la obținerea industrială a clorurii de calciu. Clorura de calciu anhidră se obține din clorura de calciu hidratată, prin încălzire menajată peste 260°C; dacă încălzirea se face prea repede are loc o parțială hidroliză. O altă metodă de obținere a clorurii de calciu anhidre o constituie și interacția la cald dintre acidul clorhidric gazos uscat și oxidul sau carbonatul de calciu.

În stare anhidră, clorura de calciu se prezintă ca o masă albă, poroasă, foarte higroscopică, cu greutatea specifică 2,15 g/cm³, care topeşte la 782°C şi fierbe peste 1600°C. Se dizolvă în apă cu degajare mare de căldură (18 kcal/mol), din cauza hidratării. Formează uşor soluţii suprasaturate. Este practic insolubilă în acetonă, dar se combină cu aceasta pentru a da $CaCl_2 \cdot (CH_3)_2CO$ şi $CaCl_2 \cdot 2(CH_3)_2CO$. Cu metanolul formează compusul de adiţie $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$, care peste 55°C trece în compusul $CaCl_2 \cdot 3CH_3OH$ (cristale aciculare), ce topeşte la 177°C fără descompunere. Compuşi similari s-au obţinut şi cu etanolul: $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$ şi $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$. Peste 0°C clorura de calciu anhidră fixează amoniacul gazos, mărindu-şi de 4,34 ori volumul, şi se oţine în final $CaCl_2 \cdot 8NH_3$.

Din soluţiile apoase de clorură de calciu, prin evaporare sau prin saturare cu HCl gazos se pot separa cristalohidraţi. Clorura de calciu formează patru hidraţi: *hexahidratul*, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; *tetrahidratul*, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$, care poate exista în trei modificaţii polimorfe (α, β, γ); *dihidratul*, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ şi *monohidratul*, $CaCl_2 \cdot H_2O$. Cel mai bine cunoscut este hexahidratul, cu greutatea specifică 1,65 g/cm³, cristalizat în prisme hexagonale. La dizolvarea hexahidratului în apă se absorb 4,56 kcal/mol. Prin amestecarea hexahidratului cu zăpadă, în raport de greutate 1,44/1, se atinge o temperatură de —45,9°C. Din această cauză clorura de calciu se întrebuinţează în amestecurile refrigerente.

Clorura de calciu anhidră, datorită higroscopicităţii, serveşte ca agent de uscare a gazelor (nu şi a amoniacului) şi a unor lichide organice (eter, benzen), cu care nu dă produşi de adiţie. Se întrebuinţează şi drept catalizator în anumite sinteze organice. Soluţiile de clorură de calciu se întrebuinţează în industria frigorifică, ca material ignific pentru impregnarea lemnului şi a ţesăturilor, precum şi pentru alte scopuri.

Bromura de calciu, $CaBr_2$, şi *iodura de calciu*, CaI_2, se aseamănă mult cu clorura de calciu. Bromura anhidră se prezintă ca o masă albă, foarte higroscopică, care începe să se descompună sub punctul de topire (760°C). Cristalele de $CaBr_2$ sînt izomorfe cu $CaCl_2$. Bromura de calciu formează un singur hidrat, identificat în mod cert, $CaBr_2 \cdot 6H_2O$, cu punctul de topire 38,2°C. Iodura de calciu formează o reţea stratificată, izomorfă cu MgI_2. Are p.t. 575°C, iar p.f. 718°C. Din soluţie apoasă se separă prisme hexagonale de hexahidrat, $CaI_2 \cdot 6H_2O$.

Fluorurile: SrF_2, BaF_2, RaF_2, se pot obţine din acţiunea acidului fluorhidric asupra carbonaţilor respectivi. Sînt izomorfe cu CaF_2 şi prezintă proprietăţi asemănătoare. Toate se caracterizează printr-o mare stabilitate, după cum rezultă din entalpiile lor de formare, şi printr-o solubilitate redusă în apă; solubilitatea creşte de la CaF_2 la BaF_2:

	CaF_2	SrF_2	BaF_2	RaF_2
Temperatura de topire (°C)	1418	1190	1280	—
Temperatura de fierbere (°C)	2500	2460	2260	—
Entalpia de formare ($kcal \cdot mol^{-1}$)	—290,2	—289	—287,9	—287
Solubilitatea (g în 100 g H_2O, 18°C)....	0,0016	0,0117	0,160(20°C)	—

Fluorura complexă $RaBeF_4$ constituie o importantă sursă de neutroni. se obține sub forma unui precipitat alb în interacția dintre o soluție clorhidrică de K_2BeF_4 și o soluție clorhidrică de bromură de radiu. După reacțiile de coprecipitare, $RaBeF_4$ pare mai puțin solubilă decît $BaBeF_4$.

Clorura de stronțiu, $SrCl_2$, se obține cel mai ușor prin dizolvarea hidroxidului sau a carbonatului de stronțiu în acid clorhidric. În stare anhidră formează cristale izotrope, de *tipul fluorinei*, care topesc la 873°C. Este foarte higroscopică și ușor solubilă în apă. Din soluție, prin concentrare se separă *hexahidratul*, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, în cristale ortorombice. Încălzit la 61,4°C acesta trece în *dihidrat*, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, care cristalizează în sistemul monoclinic.

Bromura de strlonțiu, $SrBr_2$, și *iodura de stronțiu*, SrI_2. se pot obține din acțiunea acidului bromhidric, respectiv a acidului iodhidric asupra carbonatului de stronțiu. Bromura de stronțiu se poate prepara și prin interacția dintre hidroxidul de stronțiu și bromura de fier (II, III):

$$4Sr(OH)_2 + Fe_3Br_8 \longrightarrow 4SrBr_2 + Fe_2O_4 + 4H_2O$$

Bromura de stronțiu cristalizează în ace albe, higroscopice, aparținînd sistemului ortorombic. Topește la 643°C. Iodura de stronțiu se prezintă în cristale albe higroscopice, cu p.t. 507°C. Spre deosebire de $SrCl_2$, ambele sînt ușor solubile în alcool. Solubilitățile molare ale halogenurilor de stronțiu în apă cresc în seria $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrI_2. Bromura de stronțiu formează doi *hidrați*: $SrBr_2 \cdot 6H_2O$ și $SrBr_2 \cdot H_2O$. Pentru iodura de stronțiu s-au semnalat mai mulți hidrați, dar numai trei au fost bine caracterizați: *hexa-*, *di-* și *monohidratul*.

Clorura de bariu, $BaCl_2$, se prepară în industrie fie din witherit prin dizolvare în acid clorhidric, fie plecînd de la baritină, care, prin încălzire cu cărbune și clorură de calciu, se transformă în clorură de bariu, conform reacțiilor:

$$BaSO_4 + C \longrightarrow BaS + 4CO$$

$$BaS + CaCl_2 \longrightarrow BaCl_2 + CaS$$

Din amestecul rezultat se separă $BaCl_2$ prin extragere cu apă.

Clorura de bariu anhidră se prezintă ca o masă albă, cu greutatea specifică 3,86 g/cm³. Pentru temperatura de topire au fost date o serie de valori (de la 665°C pînă la 960°C), datorită unor transformări polimorfe pe care le suferă la încălzire; *forma α, monoclină,* care topește la 960°C, se transformă la 923°C într-o *modificație cubică* (β—$BaCl_2$). Clorura de bariu, ca și celelalte săruri ale acestui metal, devine fluorescentă sub acțiunea razelor X.

Clorura de bariu este foarte solubilă în apă, greu solubilă în etanol și ceva mai solubilă în metanol. Din soluție apoasă, cristalizează la temperatura camerei *dihidratul*, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, care se prezintă în cristale monocline incolore. Se cunoaște și un *monohidrat*.

Încălzită în oxigen, la temperatură ridicată, clorura de bariu se transformă în BaO, cu punere în libertate de clor; reacția are loc și în aer. Vaporii de apă descompun clorura de bariu, dar mai greu decît clorura de calciu; hidroliza începe abia către 1000°C.

Clorura este cea mai importantă dintre sărurile solubile de bariu. Se întrebuinţează pentru a prepara alţi compuşi ai bariului, precum şi ca reactiv în chimia analitică, la identificarea anionului SO_4^{2-}.

Bromura de bariu, $BaBr_2$, şi *iodura de bariu*, BaI_2, se obţin similar cu halogenurile corespunzătoare de stronţiu. Ca şi celelalte halogenuri ale metalelor alcalino-pămîntoase, se prezintă în stare anhidră, ca o masă albă. Bromura are greutatea specifică 4,781 g/cm³ şi topeşte la 847°C. Iodura are greutatea specifică 4,917 g/cm³ şi topeşte la 740°C. Ambele sînt uşor solubile în apă; solubilitatea creşte foarte mult în seria $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2:

temperatura	0°	20°	100°C
solubilitatea	31,5	36	59 g $BaCl_2$ în 100 gH_2O
	98	104	149 g $BaBr_2$ în 100gH_2O
	170	200	270 g BaI_2 în 100gH_2O

Iodura şi bromura de bariu se dizolvă relativ uşor şi în alcool.

Din soluţie apoasă bromura de bariu se separă sub formă de cristale monocline de *dihidrat*, $BaBr_2 \cdot 2H_2O$, Iodura de bariu formează mai mulţi *hidraţi*: cu 1, 2, 6 şi 7 molecule de apă. Dihidratul, $BaI_2 \cdot 2H_2O$, este izomorf cu $BaBr_2 \cdot 2H_2O$.

Clorura de radiu, $RaCl_2$, se formează prin acţiunea acidului clorhidric asupra carbonatului sau a hidroxidului de radiu. Din soluţie apoasă se separă cristale monocline de dihidrat, $RaCl_2 \cdot 2H_2O$, care pierd apa de cristalizare dacă sînt menţinute timp de mai multe ore la 100°C. Clorura de radiu anhidră are greutatea specifică 4,91 g/cm³ şi topeşte peste 900°C. Este mai greu solubilă în apă decît clorura de bariu. Încălzită în curent de acid bromhidric gazos se transformă în bromură şi invers, bromura încălzită în acid clorhidric gazos se transformă în clorură.

Bromura de radiu, $RaBr_2$, se obţine în mod analog cu clorura de radiu. Are greutatea specifică 5,78 g/cm³ şi p.t. 728°C. Se dizolvă mai uşor în apă decît clorura de radiu, dar mai greu decît bromura de bariu. *Dihidratul*, $RaBr_2 \cdot 2H_2O$, este izomorf cu $RaCl_2 \cdot 2H_2O$ şi cu $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Halogenurile de radiu, ca şi celelalte săruri ale acestui metal, se alterează cu timpul sub acţiunea radiaţiilor proprii şi se colorează în galben sau violet.

9.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Carbonaţi. Carbonaţii de magneziu, calciu, stronţiu şi bariu fac parte dintre cei mai răspîndiţi şi importanţi compuşi naturali ai acestor metale.

Carbonaţii neutri ai elementelor din grupa II A, de formulă generală MCO_3, sînt compuşi ionici, greu solubili în apă, cu excepţia carbonatului de beriliu care este solubil.

	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Solubilitatea: g MCO_3 în 100 g H_2O la 18°C	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$

Carbonaţii neutri de beriliu şi magneziu nu pot exista în contact cu apa decît în prezenţa unui exces de acid carbonic; în caz contrar, are loc o scindare hidrolitică cu formare de carbonaţi bazici insolubili. Carbonaţii de calciu, stronţiu şi bariu se transformă sub acţiunea dioxidului de carbon în carbonaţi acizi, uşor solubili în apă:

$$MCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow M(HCO_3)_2$$

Sub acţiunea căldurii carbonaţii se disociază în oxid metalic şi dioxid de carbon:

$$MCO_3 \longrightarrow MO + CO_2$$

Stabilitatea lor termică creşte odată cu numărul atomic al metalului, după cum rezultă din următoarele entalpii de formare:

	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
ΔH° în kcal/mol	—266,6	—289,5	—290,4	—290,9

Temperatura la care tensiunea de disociaţie atinge o atmosferă este: 350°C(?) pentru $MgCO_3$; 897°C pentru $CaCO_3$; 1289°C pentru $SrCO_3$ şi 1400°C pentru $BaCO_3$.

Acizii, chiar şi acidul acetic, descompun carbonaţii cu degajare de dioxid de carbon.

Carbonatul de beriliu, $BeCO_3$, nu se cunoaşte în stare anhidră. La barbotarea unui curent de CO_2 printr-o suspensie de hidroxid de beriliu în apă se formează *tetrahidratul*, $BeCO_3 \cdot 4H_2O$, căruia i s-a atribuit o structură de prismă hexagonală. Solubilitatea tetrahidratului în apă este 212 g/l la 15°C. Este puţin stabil; în aer cedează apa de cristalizare şi trece prin eliminare de CO_2 în carbonat bazic.

Carbonaţii bazici de beriliu se formează prin dizolvarea hidroxidului de beriliu, precipitat în mediu amoniacal, într-o soluţie concentrată de carbonat de amoniu. Se mai pot obţine şi din acţiunea carbonaţilor alcalini asupra soluţiilor apoase a sărurilor de beriliu. S-au propus variate formule pentru diferiţii carbonaţi bazici de beriliu. Unul din aceştia are o compoziţie apropiată de formula $BeCO_3 \cdot 3Be(OH)_2$.

În condiţii normale de presiune şi temperatură carbonaţii bazici cedează, în prezenţă de acid sulfuric, o parte din apă. Încălziţi peste 500°C se transformă integral în BeO. Se dizolvă în exces de carbonaţi alcalini, şi mai uşor în soluţii concentrate de carbonat de amoniu, cu formare de săruri duble, $M^I_2[Be(CO_3)_2]$.

Carbonatul de magneziu, $MgCO_3$, obţinut pe cale chimică, se prezintă ca o pulbere albă, cu greutatea specifică 3,04 g/cm³. Cristalele de $MgCO_3$ (magnezitul) sînt incolore, birefringente, romboedrice, izomorfe cu calcitul (v. fig. 9.9).

Carbonatul de magneziu se poate prepara din acţiunea unui carbonat alcalin asupra unei soluţii apoase de sare de magneziu, în prezenţă de CO_2 în exces. Sub 16°C cristalizează *pentahidratul*, $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, care se prezintă în cristale incolore, monocline. Pentahidratul este instabil în aer şi se trans-

formă în *trihidrat*, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Amîndoi hidrații apar în natură. Trihidratul, păstrat pe anhidridă fosforică, pierde două molecule de apă și se transformă în monohidrat.

Carbonatul de magneziu prin încălzire cu apă suferă o parțială hidroliză, cu formare de carbonat bazic și carbonat acid de magneziu:

$$5MgCO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2$$

Carbonați bazici, de compoziții variabile, se formează la precipitarea ionilor Mg^{2+} cu ioni CO_3^{2-}, în caz că reacția nu are loc în prezența unui exces de CO_2. În natură se întîlnește, în puține locuri, un carbonat bazic de magneziu cristalizat, numit *hidromagnezit*, a cărui compoziție corespunde aproximativ formulei $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Cam aceeași compoziție o are și așanumita *magnezia albă*, preparată pe cale chimică, și care se întrebuințează în industria hîrtiei, a cauciucului, în cosmetică și în medicină.

Carbonatul de magneziu formează cu soluțiile concentrate de carbonați sau dicarbonați alcalini săruri duble, greu solubile, cum sînt: $K_2[Mg(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$ sau $KH[Mg(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$ etc.

Carbonatul de calciu, $CaCO_3$, apare în natură sub două modificații: *calcitul* (romboedric) și *argonitul* (rombic). Calcitul și aragonitul au structuri speciale, care se întîlnesc la multe săruri de tipul ABO_3. Dacă ionul A are volumul mic, substanța adoptă o structură de tip calcit (de exemplu $NaNO_3$ este izomorf cu calcitul), iar dacă ionul A are volum mare, adoptă o structură de tip aragonit (KNO_3 este izomorf cu aragonitul). În rețeaua calcitului (fig. 9.9) ionii Ca^{2+} și CO_3^{2-} sînt împachetați, aproape în același mod, ca ionii în NaCl, însă, datorită faptului că ionii complecși plan-triunghiulari CO_3^{2-} nu au simetrie sferică, cum au ionii Cl^-, are loc o deformare de la structura cubică la structura romboedrică, de simetrie mai joasă.

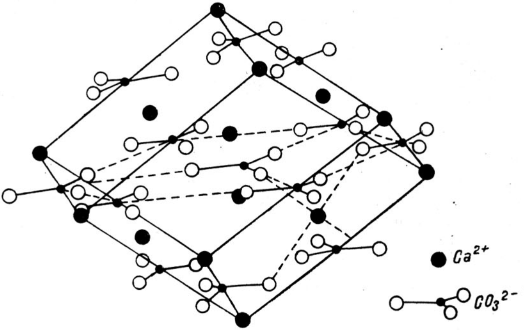


Fig. 9.9. Rețeaua calcitului.

Aragonitul formează o rețea stratificată, în care ionii Ca^{2+} și CO_3^{2-} sînt dispuși, potrivit celei mai compacte așezări, într-o rețea rombică pseudohexagonală. Atît în rețeaua calcitului, cît și în rețeaua aragonitului, fiecare ion CO_3^{2-} este înconjurat de șase ioni Ca^{2+}. Greutatea specifică a calcitului este 2,72 g/cm³, iar cea a aragonitului este 2,93 g/cm³; diferența ne permite să apreciem cu cît este mai compactă structura aragonitului.

Aragonitul nu este stabil la temperatura obișnuită, însă viteza de transformare este atît de mică încît apare ca mineral. O altă modificație este *vateritul*, cea mai puțin stabilă dintre modificațiile carbonatului de calciu anhidru. Apare uneori în regnul animal. Studiul cu raze X, efectuat pe probe microcristaline, preparate în laborator, indică o structură hexagonală.

Carbonatul de calciu, fiind greu solubil, se prepară în laborator prin reacție de dublu schimb între soluția unui carbonat alcalin și o soluție de clorură de calciu:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

La început se formează un precipitat alb amorf, care cristalizează progresiv în contact cu soluția. Modificația cristalină care se formează (calcit, aragonit sau vaterit) depinde de condițiile de precipitare: de temperatură, de concentrația în CO_3^{2-} și de timpul de contact dintre precipitat și soluție.

La temperatură joasă s-a putut prepara un *carbonat de calciu monohidratat*, $CaCO_3 \cdot H_2O$, precum și un *hexahidrat*, $CaCO_3 \cdot 6H_2O$. Nici unul nu este stabil; pierd ușor apa de cristalizare la temperatura camerei și trec în carbonat de calciu anhidru.

Carbonatul de calciu este greu solubil în apă și insolubil în solvenți organici. Se dizolvă apreciabil în apă ce conține CO_2, cu formarea carbonatului acid de calciu:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Prin fierbere se degajă CO_2, echilibrul se deplasează spre stînga și reprecipită carbonatul neutru. Carbonatul acid de calciu nu a putut fi izolat în stare pură.

Carbonatul de calciu formează cu carbonații metalelor alcaline săruri duble, cum sînt: $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3$ și $CaCO_3 \cdot K_2CO_3$, care se prezintă în cristale hexagonale incolore. Se cunosc și doi hidrați ai carbonatului dublu de calciu și sodiu: $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$ și $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, care se întîlnesc și în natură. Cu carbonatul de magneziu formează sarea dublă $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ *(dolomitul)*.

Carbonatul de stronțiu (stronțianitul), $SrCO_3$, cristalizează la temperatura obișnuită în sistemul rombic. Este izomorf cu aragonitul și cu witheritul. Încălzit la 925°C se transformă într-o modificație hexagonală. Modificația hexagonală se găsește concentrată alături de calcit în unele minerale naturale, cum este stronțianocalcitul.

Rezervele naturale de stronțianit fiind insuficiente, se prepară industrial din celestină și sodă calcinată:

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$$

În stare pură se poate obține prin precipitare din soluțiile de săruri de stronțiu cu carbonat de amoniu.

Carbonatul de bariu, $BaCO_3$, se obține din soluțiile apoase ce conțin ioni Ba^{2+} prin precipitare cu ioni CO_3^{2-}. În industrie se prepară plecînd de la baritină, care este redusă în prima etapă la sulfură de bariu, prin încălzire cu cărbune la 600—800°C:

$$BaSO_4 + 2C \longrightarrow BaS + 2CO_2$$

Prin barbotare de CO_2 în soluția de sulfură de bariu precipită apoi carbonatul:

$$BaS + CO_2 + H_2O \longrightarrow BaCO_3 + H_2S$$

Se mai obține și prin încălzire sub presiune a unui amestec de baritină fin pulverizată cu o soluție de carbonat de potasiu. În laborator se poate prepara prin acțiunea dioxidului de carbon asupra oxidului sau a hidroxidului de bariu. Precipitat dintr-o soluție de clorură de bariu cu ajutorul carbonatului neutru sau acid de amoniu, se obține un produs cristalin.

Cristalele de carbonat de bariu, în condiții obișnuite, sînt rombice, cu rețea de tip aragonit, cu greutatea specifică 4,29 g/cm³. Peste 811°C modificația rombică trece într-o modificație hexagonală de tip calcit, iar la 982° se transformă într-o modificație cubică.

Carbonatul de bariu este ceva mai solubil în apă decît carbonatul de calciu și cel de stronțiu. Soluția saturată are o reacție bazică din cauza hidrolizei. Solubilitatea în apă a carbonatului de bariu, ca și a celorlalți carbonați alcalino-pămîntoși, crește în prezența sărurilor de amoniu.

Carbonatul de bariu nu formează săruri duble în soluție. Prin topirea unui amestec echimolecular de $BaCO_3$ și Na_2CO_3 sau K_2CO_3 se pot obține săruri duble cristaline: $BaCO_3 \cdot Na_2CO_3$, respectiv $BaCO_3 \cdot K_2CO_3$. În natură apar carbonați complecși de calciu și bariu, cum este *baritocalcitul*.

Carbonatul de bariu se întrebuințează în industria sticlei, a ceramicii, precum și la obținerea altor compuși ai bariului .

Carbonatul de radiu, $RaCO_3$, este izomorf cu carbonatul de bariu. Solubilitatea în apă a carbonatului de radiu este foarte mică; ea crește în prezența sărurilor de amoniu.

Dacă o soluție de sare pură de radiu se introduce, la temperatura obișnuită, într-o soluție apoasă ce conține ioni CO_3^{2-} și CrO_4^{2-}, într-un raport molar de 23,6, precipită cantitativ cromatul de radiu, $RaCrO_4$. În aceleași condiții, bariul precipită complet sub formă de carbonat. Aceasta pare a fi singura reacție în care radiul și bariul au o comportare chimică diferită.

Sulfați. Alături de carbonați, sulfații se încadrează printre cele mai importante săruri oxigenate ale elementelor din grupa II A. Cu excepția sulfatului de beriliu, toți apar frecvent în natură ca minerale, iar sulfatul de magneziu este prezent în izvoarele minerale amare. Sulfatul de beriliu și de magneziu sînt ușor solubili în apă și hidrolizează mai puțin decît clorurile și azotații. Sulfații de calciu, stronțiu, bariu și radiu sînt greu solubili; solubilitatea variază în sensul $CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4 > RaSO_4$, după cum se poate vedea din următoarele date:

	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$	$RaSO_4$
g MSO_4 solubile în 100 g H_2O, la 18°C	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$ (la 25°C)

Sulfatul de beriliu, $BeSO_4$, anhidru se obține prin încălzirea tetrahidratului, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, în jur de 500°C sau din acțiunea sulfatului de metil asupra oxidului de beriliu. Se prezintă sub formă de microcristale albe, higroscopice, insolubile în etanol. Se dizolvă ușor în apă la fierbere și mai încet la rece. Lăsat în aer umed se transformă în tetrahidrat. Fixează amoniacul gazos uscat la temperatura obișnuită și formează compusul $BeSO_4 \cdot NH_3$, stabil pînă la 234°C.

Tetrahidratul reprezintă forma stabilă, în condiții obișnuite de temperatură și presiune, a sulfatului de beriliu. Se prepară prin dizolvarea hidroxidului sau a carbonatului bazic de beriliu în acid sulfuric diluat și se precipită din soluție $[Be(H_2O)_4]SO_4$ prin adăugare de alcool. Se cunosc și *hidrații* $BeSO_4 \cdot 2H_2O$; $BeSO_4 \cdot H_2O$. Toți sînt ușor solubili în apă; soluția prezintă o reacție slab acidă din cauza hidrolizei. Cristalele de tetrahidrat conțin ionul complex $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, foarte stabil, care se presupune că ar exista și în soluție.

S-a constatat de mult că soluțiile de sulfat, ca și soluțiile celorlalte săruri de beriliu, pot să dizolve cantități considerabile de oxid sau hidroxid de beriliu. Motivul pare să fie tendința beriliului de a forma oxo- și hidroxocomplecși cu punți Be—O—Be și Be—OH—Be.

Sulfatul de beriliu formează cu sulfații alcalini sau cu sulfatul de amoniu săruri duble: $3Na_2SO_4 \cdot BeSO_4$; $K_2SO_4 \cdot BeSO_4$; $K_2SO_4 \cdot BeSO_4 \cdot 2H_2O$; $(NH_4)_2SO_4 \cdot BeSO_4$ și $(NH_4)_2SO_4 \cdot BeSO_4 \cdot 2H_2O$

Sulfatul de magneziu, $MgSO_4$, se obține prin tratarea oxidului sau a carbonatului de magneziu cu acid sulfuric fumans. Se poate obține și prin încălzirea heptahidratului, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, peste 200°C. Se prezintă ca o pulbere albă, delicvescentă, cu gust amar, cu greutatea specifică 2,65 g/cm³. Cristalizează în sistemul romboedric. Se dizolvă în apă cu degajare de căldură (20,3 kcal/mol). Solubilitatea în apă variază cu temperatura:

0°	20°	40°	60°	80°	100°C
26,9	36,2	45,6	55,0	64,2	73,8 g sare în 100 g H_2O

Sulfatul de magneziu adiționează apa și formează *hidrați* cu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 și 12 molecule de apă. Hidrații cu 2, 4 și 5 molecule de apă sînt instabili. Cei mai importanți sînt monohidratul și heptahidratul. Ambii apar în mari cantități în matură (v. 9.1) și alături de aceștia se întîlnește și hexahidratul.

Monohidratul, $MgSO_4 \cdot H_2O$, se poate obține prin încălzirea heptahidratului între 130 și 140°C. Preparat pe această cale *(kieserit calcinat)* se dizolvă relativ ușor în apă, spre deosebire de kieseritul natural, compact, care se dizolvă foarte încet. Monohidratul se prezintă în prisme monocline, incolore, cu greutatea specifică 2,57 g/cm³.

Heptahidratul, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, cristalizează la temperatura camerei, prin evaporarea soluțiilor apoase de sulfat de magneziu, în prisme rombice, cu greutatea specifică 1,68 g/cm³. În natură apare ca mineral numit epsomit sau sare amară. Este izomorf cu sulfații $MSO_4 \cdot 7H_2O$ ($M = Fe^{2+}$, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} etc.) numiți în trecut vitroli. Se întrebuințează în industria textilă pentru apretarea bumbacului și a mătăsii, în vopsitorie ca mordant, ca substanță ignifugă, ca material de umplutură în fabricarea hîrtiei etc.

Sulfatul de magneziu formează cu sulfaţii metalelor alcaline săruri duble; multe din acestea se găsesc în zăcămintele de săruri de potasiu (v. 7.1).

Sulfatul de calciu, $CaSO_4$, se cunoaşte sub formă anhidră, şi sub două forme hidratate: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$. Numai forma anhidră (anhidritul) şi dihidratul (gipsul) apar în natură.

Sulfatul de calciu anhidru, $CaSO_4$, se obţine în laborator prin încălzirea peste 500°C a dihidratului. Cu toate că cea mai mare parte din apă se elimină în jur de 300°C, este necesar să se depăşească această temperatură pentru a îndepărta ultimele resturi de apă zeolitică ce ar putea fi reţinute. Sulfatul de calciu anhidru se prezintă în cristale rombice, cu greutatea specifică 2,96 g/cm³ şi duritatea 3 în scara Mohs. Nu se rehidratează decît extrem de încet în contact cu apa, la temperatura obişnuită; din această cauză este cunoscut şi sub denumirea de *anhidrit insolubil*. Încălzit peste 960°C se descompune în CaO, SO_2 şi O_2. Un amestec de anhidrit, cărbune şi argilă, încălzit peste 1000°C, elimină SO_2 şi rămîne aşa-numitul *ciment Portland*. Această reacţie se utilizează în industrie la prepararea acidului sulfuric. Sulfatul de calciu este redus la temperatură ridicată de agenţi reducători, cum sînt cărbunele, oxidul de carbon, metanul, hidrogenul, hidrogenul sulfurat etc. cu formare de sulfură de calciu.

Există şi un sulfat de calciu numit sulfat anhidru solubil sau reversibil, care se obţine prin deshidratarea dihidratului, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, într-un curent de aer uscat, sub 300°C. Acesta se rehidratează mult mai uşor decît anhidritul natural, sau cel obţinut prin deshidratare la temperatură mai ridicată. S-a stabilit că tendinţa de rehidratare este legată de conservarea, într-o stare metastabilă, a structurii de hemihidrat, datorită urmelor de apă reţinute în cavităţile structurale.

Sulfatul de calciu dihidratat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, sau *gipsul*, precipită dintr-o soluţie concentrată, fierbinte, de sare de calciu sub acţiunea ionilor SO_4^{2-}. Dintr-o soluţie suprasaturată, obţinută prin agitarea unei suspensii de $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ în apă, se separă dihidratul în stare cristalizată. Cristalele sînt incolore, monocline, cu aspect de coadă de rîndunică, sau vîrf de lance. Gipsul are o reţea stratificată (fig. 9.10). Straturile sînt clădite din ioni tetraedrici SO_4^{2-} şi ioni Ca^{2+}, iar la suprafaţa straturilor sînt localizate moleculele de apă. Fiecare moleculă de apă se leagă de un ion Ca^{2+} şi de un oxigen (provenit de la un ion SO_4^{2+}) aflaţi în acelaşi strat şi de un atom de oxigen aflat într-un strat adiacent. Aceasta din urmă legătură fiind slabă, se explică clivajul perfect al gipsului. În cristalul de gips s-au putut stabili şi poziţiile atomilor de H, care nu sînt prezentaţi în figură şi care formează legături liniare O—H—O.

Gipsul are greutatea specifică 2,32 g/cm³, iar duritatea în scara Mohs 1,5—2; aceste valori sînt mai mici decît cele corespunzătoare anhidritului. Gipsul este greu solubil în apă şi alcool; solubilitatea în apă creşte în prezenţa sulfatului de amoniu, datorită formării sării duble $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$. Gipsul şi anhidritul sînt descompuşi de o soluţie de carbonat de amoniu:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CaCO_2 + (NH_4)_2\ SO_4$$

Sulfatul de calciu hemihidratat, $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$, poartă numele de *ipsos*. Se obţine prin încălzirea gipsului în tub închis între 130 şi 150°C sau prin

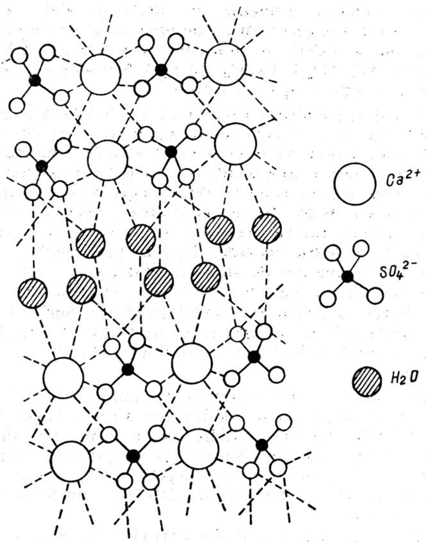


Fig. 9.10. Structura cristalină a gipsului.

încălzire în vapori de apă între 120 și 150°C. Cristalele de $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$ au o simetrie triclinică pseudohexagonală.

Ipsosul se rehidratează în contact cu apa („face priză cu apa") și se întărește într-o masă compactă, întrețesută din cristale fine, aciculare, de gips. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea ipsosului în construcții, mulaje etc.

Sulfatul de stronțiu, $SrSO_4$, apare în natură ca mineral numit *celestină.* În stare pură este incolor, cu greutatea specifică 3,9—4 g/cm³ și duritatea 3—3,5 în scara Mohs. Modificația obișnuită, rombică, a sulfatului de stronțiu se transformă peste 1152°C într-o modificație, probabil, monoclină. Sulfatul de stronțiu formează cu sulfații alcalini și cu sulfatul de amoniu săruri duble, greu solubile.

Sulfatul de bariu, $BaSO_4$, se separă din soluțiile sărurilor de bariu prin acțiunea ionilor SO_4^{2-} sub forma unui precipitat alb, greu, care se depune imediat. Cristalele de sulfat de bariu sînt rombice, izomorfe cu sulfatul de stronțiu, cu greutatea specifică 4,48 g/cm³ și duritatea 3—3,5 în scara Mohs. Sulfatul de bariu este, după sulfatul de radiu, cel mai insolubil în apă dintre sulfații

metalelor alcalino-pămîntoase. Se dizolvă în proporţie apreciabilă în acid sulfuric concentrat, datorită formării complexului $H_2[Ba(SO_4)_2]$.

Sulfatul de bariu are multiple întrebuinţări: în pirotetehnie, în tăbăcărie, în industria ceramică la prepararea emailurilor, în industria sticlei, în industria lacurilor şi a vopselelor, în industria cauciulcului şi a hîrtiei ca material de umplutură şi de îngreunare, la căptuşirea camerelor de raze X, în medicicină etc.

Sulfatul de radiu, $RaSO_4$, se obţine analog cu sulfatul de bariu şi prezintă mare asemănare cu acesta. Solubilitatea sulfatului de radiu în soluţiile ce conţin ioni SO_4^{2-} variază în conformitate cu legea acţiunii maselor. Sulfatul de radiu formează cu $RbClO_4$, $CsClO_4$ şi $KMnO_4$ cristale mixte. Prin fierbere cu o soluţie de carbonat de sodiu, sau prin topire cu această sare, se transformă în $RaCO_3$. Sulfatul de radiu se transformă în clorură dacă este încălzit într-un curent de tetraclorură de carbon şi acid clorhidric.

Azotaţi. Similar cu azotaţii celorlalte metale, azotaţii elementelor din grupa II A sînt substanţe ionice, cristalizate. Structura reticulară a azotaţilor $M(NO_3)_2$ ($M = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Ba^{2+}) prezintă o anumită analogie cu reţeaua fluorinei, în sensul că ionii metalici formează şi în cazul de faţă un cub cu feţe centrate, iar ionii NO_3^- sînt dispuşi fiecare pe una din diagonalele spaţiale a celor opt cuburi mici, în care se poate desface celula elementară.

Azotaţii metalelor din grupa II A sînt foarte uşor solubili în apă, în afară de $Ba(NO_3)_2$ şi $Ra(NO_3)_2$ care au o solubilitate mult mai redusă. Azotaţii de Be, Mg şi Ca se dizolvă şi în etanol, pe cînd $Sr(NO_3)_2$ este foarte puţin solubil, iar $Ba(NO_3)_2$ este practic insolubil în etanol. Din soluţie apoasă se separă sub formă de cristalohidraţi, cu excepţia azotatului de bariu, care la temperatura obişnuită cristalizează fără apă.

Tendinţa de a forma cu azotaţii metalelor alcaline săruri duble este puţin accentuată. S-au obţinut astfel de săruri duble numai de la azotatul de magneziu şi de la azotatul de bariu: $K_2Mg(NO_3)_4$ şi $K_2Ba(NO_3)_4$.

Prin încălzire toţi azotaţii elementelor din grupa II A se descompun complet în oxid metalic, MO, cu degajare de oxizi de azot.

Ca metodă generală de obţinere a acestor azotaţi poate servi reacţia de dizolvare a oxizilor, hidroxizilor sau carbonaţilor în acid azotic şi recristalizarea din soluţie a azotaţilor, care se separă sub formă de hidraţi.

Azotatul de beriliu, $[Be(H_2O)_4](NO_3)_2$, se separă din soluţie apoasă sub formă de cristale incolore, delicvescente, cu punctul de topire 60°5C. Se dizolvă în apă, alcool şi acetonă. Prin încălzire începe să se descompună la 100°C, iar la 200°C rămîne BeO. Azotatul de beriliu anhidru nu se cunoaşte.

Azotatul de magneziu, $Mg(NO_3)_2$, se obţine în stare anhidră în interacţia dintre azotatul de acetil şi oxidul de magneziu, la 0°C, sau prin încălzirea hexahidratului $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ între 60 şi 80°C. Azotatul de magneziu se combină uşor cu amoniacul gazos pentru a forma $Mg(NO_3)_2 \cdot 6NH_3$.

Din soluţie apoasă se separă între —40 şi 160°C următorii *cristalohidraţi:* $Mg(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ şi $Mg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$. În condiţii obişnuite de temperatură şi presiune este stabil *hexahidratul*, cristalizat în prisme monocline, incolore, care topesc la 89,9°C.

Azotatul de calciu, $Ca(NO_3)_2$, anhidru se poate obține prin deshidratarea hidraților $Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ la cald sau peste pentoxid de fosfor. Se formează și din acțiunea dioxidului de azot asupra carbonatului de calciu:

$$CaCO_3 + 3\ NO_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2 + NO$$

Se prezintă în cristale cubice, incolore, cu greutatea specifică 2,36 g/cm³, foarte higroscopice.

Din soluție apoasă saturată se separă prin evaporare izotermă, în funcție de temperatură, următorii *cristalohidrați:* $Ca(NO_3) \cdot 4\ H_2O$ (sub 40°C); $Ca(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$ (la ~ 45°C) și $Ca(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ (la 51°C). Tetrahidratul formează prisme monocline, cu greutatea specifică 1,82 g/cm³, care peste 40°C se dizolvă în apa de cristalizare.

Azotatul de calciu se formează frecvent prin putrefacția substanțelor organice cu azot în prezența carbonatului de calciu. Acest proces a constituit în trecut o metodă de obținere a azotatului de calciu. În prezent se prepară la scară industrială prin neutralizarea carbonatului sau a hidroxidului de calciu cu acid azotic. Metoda a fost aplicată la început în deosebi în Norvegia, de unde provine și denumirea de salpetru de Norvegia care se dă uneori azotatului de calciu. Azotatul de calciu își găsește o largă întrebuințare în domeniul îngrășămintelor minerale cu azot. În acest scop, pentru a-i înlătura proprietățile higroscopice, i se adaugă CaO, cu care formează azotați bazici, ce nu mai absorb apa.

Azotatul de stronțiu, $Sr(NO_3)_2$, anhidru se obține prin deshidratarea la 100°C a tetrahidratului, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, sau prin încălzirea azotitului de stronțiu în aer la 240°C. Azotatul de stronțiu anhidru se separă și din soluție apoasă caldă (~32°C). Se prezintă în cristale cubice, izomorfe cu $Ca(NO_3)_2$ și cu greutatea specifică 2,93 g/cm³; se dizolvă foarte ușor în apă și în amoniac lichid. Încălzit peste punctul de topire ((645°C) se transformă întîi în azotit, $Sr(NO_2)_2$ și apoi în oxid, SrO.

Tetrahidratul, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, se separă la rece dintr-o soluție de azotat de stronțiu, sub formă de cristale monocline, cu greutatea specifică 2,25 g/cm³.

Azotatul de bariu, $Ba(NO_3)_2$, se prepară în industrie prin dizolvarea witheritului în acid azotic. Se poate obține și prin amestecarea unei soluții concentrate de sare de bariu cu o soluție de azotat alcalin sau azotat de calciu. Azotatul de bariu anhidru formează cristale cubice incolore, izomorfe cu $Sr(NO_3)_2$. Are greutatea specifică 3,24 g/cm³ și punctul de topire 595,5°C. La încălzire se comportă la fel cu $Sr(NO_3)_2$. Se cunoaște un dihidrat al azotatului de bariu, $Ba(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$, stabil sub 12°C în contact cu soluția.

Azotatul de bariu se întrebuințează pentru obținerea oxidului și a peroxidului de bariu. În pirotehnie se întrebuințează $Ba(NO_3)_2$ și $Sr(NO_3)_2$ pentru prepararea amestecurilor care ard cu lumină verde, respectiv roșie.

Fosfați. Fosfații neutri, $M_3(PO_4)_2$, și fosfații monoacizi, $MHPO_4$, sînt săruri insolubile în apă. Fosfatul tricalcic, $Ca_3(PO_4)_2$ apare ca mineral în natură (v. 9.1), precum și $CaHPO_4$. Ultimul se întîlnește atît în stare anhidră ca mineral numit *monetit*, cît și sub formă de *brushit*, cristalizat cu două molecule de apă. În cantăți mai mici se găsește în natură $Mg_3(PO_4)_2$, cristalizat cu opt molecule de apă și $MgHPO_4$.

Fosfatul de beriliu, $Be_3(PO_4)_2$ se obține prin fierberea unei soluții diluate de fosfat disodic cu sulfat de beriliu în exces. Formează un tetrahidrat și un heptahidrat.

Din acțiunea fosfatului disodic asupra soluțiilor sărurilor de Mg, Ca, Sr, Ba, precipită fosfații monoacizi, $MHPO_4$, insolubili în apă, solubili în acid acetic. În prezență de NH_4OH precipită fosfații neutri, $M_3(PO_4)_2$, iar în cazul magneziului se separă un precipitat cristalin de fosfat dublu de magneziu și amoniu, $MgNH_4PO_4$, care trece prin calcinare în pirofosfat, $Mg_2P_2O_7$, important pentru dozarea acestui metal.

O importanță deosebită prezintă fosfatul diacid de calciu, $Ca(H_2PO_4)_2$, care se prepară din fosforit sau apatit cu acid sulfuric sau din fosfat monoacid de calciu cu dioxid de carbon și vapori de apă la temperatură ridicată:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

$$2CaHPO_4 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + CaCO_3$$

Este solubil în apă și se întrebuințează ca îngrășămînt mineral. Superfosfatul este un amestec de sulfat diacid de calciu și sulfat de calciu diferit hidratat.

Oxalați. Oxalatul de beriliu, $Be(COO)_2$ și oxalatul de magneziu, $Mg(COO)_2$ se obțin prin dizolvarea hidroxizilor sau a carbonaților respectivi în soluție apoasă de acid oxalic. Primul se separă prin evaporare sub formă de trihidrat, iar cel de al doilea sub formă de dihidrat, greu solubil.

Oxalații de Ca, Sr, Ba, precipită din soluții neutre sau acetice sub acțiunea oxalatului de amoniu. Sînt substanțe cristaline, incolore, greu solubile în apă. Solubilitatea în apă crește de la $Ca(COO)_2$ la $Ba(COO)_2$. Servesc în chimia analitică la identificarea cationilor Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+}. Un monohidrat al oxalatului de calciu apare în natură ca mineral și se află și în plante. Oxalatul de stronțiu anhidru nu se cunoaște, ci numai monohidratul, $Sr(COO)_2 \cdot H_2O$. Oxalatul de bariu formează mai mulți hidrați.

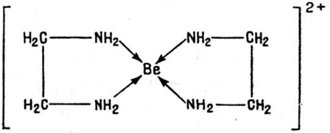
Cromați. Din punct de vedere al chimiei analitice sînt importanți și cromații de Ca, Sr, Ba, de formulă generală $MCrO_4$. Se separă, din soluțiile sărurilor solubile ale acestor metale prin acțiunea ionului CrO_4^{2-}, sub formă de precipitate de culoare galbenă, greu solubile. Solubilitatea în apă a cromaților variază invers decît cea a oxalaților în funcție de natura cationului ($Ca > Sr \gg Ba$).

9.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

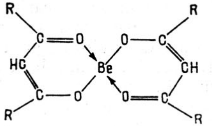
Ionii elementelor din grupa II A, avînd configurație de gaz rar, prezintă o slabă tendință de a forma combinații complexe. Această tendință este mai pronunțată la beriliu, din cauza acțiunii polarizante a ionului Be^{2+} și deci a caracterului mai covalent al legăturilor pe care le generează.

Beriliul formează cu mare ușurință combinații, complexe, în deosebi cu substanțele organice ce conțin atomi donori oxigen și mai puțin cu cele cu azot. Acestea sînt aproape întotdeauna tetraedrice. Cu rare excepții, cum este de exemplu etilatul complex $K_2[Be(OC_2H_5)_4]$, cei mai stabili complecși ai beriliului sînt cei de *tip chelatic*.

Se cunosc și o serie de anioni complecși, cum sînt de exemplu: $[BeF_4]^{2-}$; $[Be(CO_3)_2]^{2-}$; $[Be(SO_4)_2]^{2-}$; $[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$ etc. Aceștia sînt însă ușor disociați în soluție apoasă diluată. În schimb, cum este de așteptat de la un complexant cu rază ionică atît de mică, cationii complecși pe care îi formează sînt rari. S-a menționat ionul $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, care se întîlnește în mulți cristalohidrați, dar care nu este sigur că ar exista și în soluție. *Tetrammina* $[Be(NH_3)_4]Cl_2$ este foarte stabilă la încălzire, dar se descompune ușor în apă. Cu *etilendiamina* se admite formarea complecsului cationic:



Cu β-dicetonele și cu esterii β-dicetonici formează chelați de tipul:



în care caracterul pur covalent al legăturii a fost recunoscut pentru prima oară de *Werner*. Complexul chelatic pe care beriliul îl formează cu acidul benzoil-piruvic a putut fi scindat în antipozi optici.

Hidroxidul de beriliu formează prin refluxare cu acizi carboxilici, complecși deosebit de interesanți, corespunzînd formulei generale $Be_4O(OOCR)_6$. Aceștia sînt substanțe cristaline, volatile, solubile, atît în solvenți nepolari, cît și în mulți solvenți polari (apă, alcooli inferiori etc.). În soluție se află în stare neionizată, monomeră. Studiul cu raze X a arătat o structură ca cea reprezentată în fig. 9.11. Atomul de oxigen este înconjurat tetraedric de patru atomi de beriliu și fiecare atom de beriliu este înconjurat tetraedric de patru atomi de oxigen. Un compus similar s-a obținut și de la acidul azotic, $Be_4O(NO_3)_6$

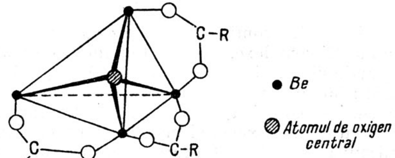


Fig. 9.11. Structura compușilor $Be_4O(OOCR)_6$.

Halogenurile de beriliu formează combinații complexe cu substanțele organice ce conțin oxigen: eterați, $(R_2O)_2BeCl_2$, alcoolați etc.

Halogenurile de magneziu nu au proprietăți acceptoare puternice, dar pot forma, la fel cu *derivații Grignard*, complecși, în special cu compuși oxigenați (alcooli, eteri,

cetone). Dintre ceilalţi ioni, Ca^{2+} prezintă o tendinţă similară de comportare. Clorura de calciu este uşor solubilă în alcool şi acizi carboxilici.

În soluţie apoasă ionii Ca^{2+} formează compuşi chelatici; unul din cei mai importanţi este compusul cu acidul etilendiamintetraacetic (EDTA), care se formează în mediu alcalin:

$$Ca^{2+}(aq) + EDTA^{4-} \longrightarrow [Ca(EDTA)]^{2-}$$

Această reacţie de complexare a calciului, precum şi reacţia de complexare cu polifosfaţi, prezintă importanţă pentru îndepărtarea ionilor Ca^{2+} din apă, iar reacţia cu EDTA serveşte şi pentru determinarea volumetrică a calciului.

Amminele complexe pe care le formează Mg^{2+} şi Ca^{2+} sînt puţin stabile. Astfel, $MgCl_2$ anhidră absoarbe amoniac şi formează $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$, care se disociază foarte uşor. Compuşi similari s-au obţinut şi cu piridina, $[Mg\,py_6]Br_2$, cu etilendiamina, $[Mg\,en_3]\,Br_2$, precum şi cu alte amine. Calciul, stronţiul şi bariul formează cu dietilen-tramina combinaţii complexe, de tipul $[M\text{dien}_3](ClO_4)_2$.

Singurul clorocomplex al magneziului este $(Et_4N)_2[MgCl_4]$, care s-a preparat în interacţia dintre $MgCl_2$ şi Et_4NCl în mediu de $SOCl_2$.

10

GRUPA II B (Zn, Cd, Hg)

Caracterele generale. Grupa II B a sistemului periodic cuprinde elementele: zinc, cadmiu și mercur, care alcătuiesc familia zincului. Toate conțin doi electroni în orbitalul *s* al stratului exterior (tabelul 10.1), la fel cu elementele din grupa II A, dar diferă de acestea prin faptul că au penultimul strat completat cu 18 electroni. Mercurul are și substratul 4*f* complet și deoarece puterea de ecranare a acestuia este foarte slabă, electronii 6*s* sînt puternic atrași de nucleu, manifestîndu-se efectul *perechii inerte de electroni*, care este un factor important în chimia mercurului și a elementelor care-i urmează în perioada a 6-a (Tl, Pb, Bi). Efectul se reflectă în potențialele de ionizare, care cresc mult de la cadmiu la mercur, după cum se vede în tabelul 10.1, în care sînt trecute proprietățile fizice mai importante ale elementelor din grupa zincului.

Tabelul 10.1

Proprietăți fizice ale elementelor din grupa II B

Element. / Proprietate	Zinc Zn	Cadmiu Cd	Mercur Hg
Numărul atomic	30	48	80
Masa atomică	65,37	112,40	200,59
Compoziție izotopică (numărul de masă și abundența relativă în litosferă)	64(48,9%) 66(27,82%) 67(4,16%) 68(18,5%) 70(0,62%)	106(1,21%) 108(0,87%) 110(12,39%) 111(12,75%) 112(24,07%) 113(12,26%) 114(28,86%) 116(7,58%)	196(0,15%) 198(10,12%) 199(17,04%) 200(23,25%) 201(13,18%) 202(29,54%) 204(6,72%)
Configurația electronică	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Structura cristalină	hexagonal-compactă	hexagonal-compactă	romboedrică
Volumul atomic la 20°C ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	9,17	13,01	14,81

Tabelul 10.1 (continuare)

Proprietate \ Element.	Zinc Zn	Cadmiu Cd	Mercur Hg
Densitatea la 20°C ($g \cdot cm^{-3}$)	7,14	8,64	13,55
Raza metalică (Å)	1,38	1,54	1,57
Raza covalentă după *Pauling* (Å)	1,31	1,48	1,48
Raza ionică, M^{2+}, după *Pauling* (Å)	0,74	0,97	1,10
Duritatea (în scara Mohs)	2,5	2,0	—
Temperatura de topire (°C)	419,4	320,9	−38,89
Temperatura de fierbere (°C)	907	767	356,9
Căldura specifică la 20°C ($cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,0926	0,0552	0,0333
Conductivitatea termică la 0°C ($cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,27	0,22	0,02
Rezistivitatea la 0°C ($\mu\Omega \cdot cm$)	5,75	6,30	94,08
Conductivitatea electrică (Hg = 1)	16,3	14,9	1
Electronegativitatea (după *Pauling*)	1,6	1,7	1,9
Energia de ionizare (eV):			
$M \xrightarrow{-e^-} M^+$	9,39	8,99	10,43
$M^+ \xrightarrow{-e^-} M^{2+}$	17,89	16,84	18,65
$M^{2+} \xrightarrow{-e^-} M^{3+}$	39,66	37,47	34,3
Potențialul normal, E°, la 25°C(V):			
M/M^{2+}	0,762	0,402	−0,854
Abundența elementului în scoarța pămîntului, în % de greutate (parametrii Clark)	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$

Elementele din grupa II B diferă de acelea din grupa I B prin faptul că electronii *d* ai penultimului strat sînt atît de strîns legați de nucleu încît nu mai participă la legături chimice. Nu s-au putut pune în evidență stări de oxidare superioare stării II. Valorile celui de al treilea potențial de ionizare sînt foarte mari încît energiile de rețea sau de solvatare nu sînt suficient de mari pentru a putea stabiliza starea de oxidare III. Din această cauză elementele grupei II B sînt considerate netranziționale.

Întrucît electronii *d* nu participă la legătură, punctele de topire și de fierbere ale acestor metale sînt mult mai coborîte decît cele ale elementelor din grupa IB și ale elementelor imediat următoare (Ga, In, Ta); sînt, de asemenea, mai coborîte decît cele ale elementelor din grupa II A. Mercurul este singurul metal lichid la temperatura obișnuită. Din determinări de densități de vapori rezultă că peste 1000°C, zincul, cadmiul și mercurul sînt în

stare monoatomică, iar din valorile *constantelor lui Trouton*, s-a dedus că și în stare solidă se află tot în stare monoatomică.

Proprietățile elementelor din grupa II B variază mai regulat în funcție de numărul atomic decît proprietățile elementelor din grupa I B, iar activitatea lor chimică este mult mai mare. Chimia cadmiului este esențial omoloagă chimiei zincului, dar mercurul prezintă mai multe deosebiri decît asemănări cu zincul și cadmiul. Valorile potențialelor standard de oxido-reducere (vezi tabelul 10.1) arată că Zn și Cd sînt situate înaintea hidrogenului, iar Hg după hidrogen, deci are un caracter de metal nobil. Caracterul de metal nobil al mercurului se modifică mult în prezența agenților complexanți, cum sînt ionii Cl^-, Br^-, I^-, CN^-.

Mercurul este singurul metal din grupă ce formează două tipuri de compuși: compuși în care apare ionul Hg_2^{2+} și compuși în care apare ionul divalent Hg^{2+}. În literatură sînt menționate unele referințe cu privire la existența în fază gazoasă a anumitor halogenuri de Zn(I) și de Cd(I), iar în topitură s-a constatat prezența ionului Cd_2^{2+}. Pentru nici unul din elementele grupei II B nu s-a putut pune în evidență existența unui ion paramagnetic cu un singur electron *s*. Ionul Hg_2^{2+} conține o legătură *M—M*, realizată prin punerea în comun a doi electroni, $^+Hg—Hg^+$. Ionul Hg_2^{2+} este mai puțin stabil decît Hg^{2+} și se disproporționează ușor conform schemei:

$$Hg_2^{2+} \longrightarrow Hg^{2+} + Hg$$

Asemănarea dintre elementele grupei II B și II A este mai mare decît cea dintre elementele grupei I B și I A. Zincul și cadmiul se aseamănă cu magneziul: sînt oxidate de ionii H^+, cu punere în libertate de H_2 gazos, și formează multe săruri izomorfe. Prin comportarea față de ionii OH^-, zincul se apropie de beriliu: ca și acesta, formează oxoanioni. Zincul și cadmiul se aseamănă cu magneziul și beriliul și prin tipul de rețele cristaline pe care le formează. Cristalizează într-o rețea hexagonală, cu un raport al axelor $c/a = 1{,}87$, mai mare decît pentru o rețea ideală hexagonal compactă ($c/a = 1{,}63$). Mercurul solid (α) are o rețea romboedrică.

Deosebit de pregnantă este asemănarea dintre elementele celor două grupe, II A și II B, în ceea ce privește structura spectrelor, avînd același simbol *Russell-Saunders* $^1S_0$

Zincul, cadmiul și mercurul sînt singurele metale dintr-o grupă B care formează compuși organo-metalici, comparabili în ceea ce privește stabilitatea cu compușii organo-metalici ai elementelor din grupa A (Be, Mg). Caracterul ionic al legăturii *M*—C scade în grupă Zn > Cd > Hg. În compușii organo-mercurici caracterul este puternic covalent.

Spre deosebire de elementele din grupa II A, zincul, cadmiul și mercurul sînt metale grele și din acest punct de vedere se apropie de elementele din grupa I B. Caracterul electropozitiv variază în sensul Zn > Cd ≫ Hg, la fel ca și în seria Cu—Ag—Au, și diferit de modul cum variază în grupele principale.

Metalele din grupa II B prezintă și alte asemănări cu metalele tranziționale: tendința de a forma combinații covalente și complecși stabili. Aceste proprietăți sînt legate de acțiunea polarizantă mare a cationilor cu înveliș

de 18 electroni, în comparaţie cu acţiunea polarizantă mică a ionilor Mg^{2+}, Ca^{2+} ... Ra^{2+}, care au înveliş electronic de gaz rar. Complecşii de Hg (II) sînt în general mult mai stabili termodinamic decît complecşii de zinc şi cadmiu.

Zincul, cadmiul şi mercurul din natură sînt elemente mixte, formate dintr-un mare număr de izotopi neradiaoactivi (tabelul 10.1), în concordanţă cu numerele atomice pare, pe care le au.

10.1. ZINCUL

Istoric. Cele mai vechi cunoştinţe asupra zincului datează din timpul vechilor greci. Aceştia au descoperit că anumite minereuri de zinc, încălzite cu cupru şi cărbune, dădeau naştere alamei. Obţinerea alamei a constituit, probabil, una din primele descoperiri metalurgice, care s-au făcut cu totul întîmplător. Tehnica obţinerii zincului, nealiat cu cuprul, a fost realizată mult mai tîrziu, după cîte se pare în China, de unde a ajuns apoi şi în Anglia. Aici s-a instalat prima fabrică de zinc în anul 1743.

10.1.1. STARE NATURALĂ

Zincul se găseşte în natură numai sub formă de combinaţii; ocupă al 25-lea loc în ceea ce priveşte abundenţa. Se află în cantităţi mai mici decît alte metale mai puţin comune, cum ar fi Zr, V, Ti, Sr, însă, spre deosebire de acestea, mineralele de zinc apar concentrate în zăcăminte care se găsesc în toate cele 5 continente.

Blenda sau sfaleritul, ZnS, este cel mai important mineral de zinc. Cristalizează în sistemul cubic. Este de obicei de culoare brună, sau galben-brună, dar se cunosc şi varietăţi de culoare neagră *(marmatitul)*, galbenă, roşie, verzuie, precum şi varietăţi cu totul incolore şi transparente. Blenda este de cele mai multe ori asociată cu PbS şi conţine mici cantităţi de CdS. În marmatit, sulfura de zinc este asociată cu sulfura de fier. Blenda poate conţine ca impurităţi şi alte metale. Odată cu extragerea zincului se extrage şi Cd, In, Ga şi Ge. În unele zăcăminte, blenda este legată paragenetic de calcopirită. Multe minereuri complexe sînt prelucrate pentru obţinerea simulatană a zincului, plumbului şi cuprului. *Wurtzita*, ZnS, este o modificaţie hexagonală, mai rar întîlnită, care apare alături de blendă în unele zăcăminte. Conţine de obicei o cantitate mai mare de cadmiu decît blenda.

Zincitul, ZnO, se prezintă sub formă de cristale hexagonale, de culoare galbenă portocalie sau roşie închisă. Se întîlneşte rar; în concentraţii mari a fost găsit în zăcămintele de calcit de la New Jersey (S.U.A.), asociat cu *willemitul* şi cu *franklinitul*. Ultimul este un oxid complex de zinc, fier şi mangan, $(Zn, Fe, Mn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$.

Willemitul, Zn_2SiO_4, cristalizat în sistemul trigonal, apare în deosebi în zonele de oxidare ale zăcămintelor de sulfuri de plumb și zinc. Se găsește în puține locuri și formează rareori concentrații însemnate pentru a prezenta importanță practică. *Calamina*, $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O \cdot ZnCO_3$, se găsește în numeroase zăcăminte și constituie, împreună cu smithsonitul, cele mai importante minerale de zinc, după blendă. Se prezintă de obicei sub formă de cristale rombice incolore. Masele compacte sînt albe sau cenușii, însă frecvent sînt colorate în galben, brun, verde sau albastru, din cauza impurităților.

Smithsonitul, $ZnCO_3$, sau spatul de zinc, cristalizează în sistemul trigonal, avînd o structură analoagă cu a calcitei. Este de culoare albă, cu o nuanță brună (datorită hidroxizilor de fier), sau verde (datorită impurităților de malachit).

În țara noastră se găsesc zăcăminte de minereuri complexe ce conțin zinc în zonele Maramureș, Munții Apuseni și Banat.

10.1.2. METODE DE OBȚINERE

Deoarece majoritatea minereurilor de zinc sînt minereuri complexe, polimetalice, relativ sărace în zinc, prima operație în procesul de prelucrare constă în concentrarea acestora prin flotație selectivă. La minereurile bogate în magnetită, cum sînt cele de la New Jersey, se aplică procedeul magnetic de separare.

Extragerea zincului din concentrate se poate face pe două căi: (1) *pe cale pirometalurgică* (procedeul distilării) și (2) *pe cale hidrometalurgică* (procedeul electrolitic).

1. **Procedeul pirometalurgic.** Se bazează pe temperatura de fierbere relativ coborîtă a acestui metal și cuprinde mai multe operații succesive.

Prăjirea. Se aplică la concentratele ce conțin zinc sub formă de sulfură sau de carbonat, cu scopul de a le transforma în oxid de zinc, conform reacțiilor:

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$$

Prima reacție este suficient de puternic exotermă ($\Delta H = -120$ kcal/mol) pentru a menține temperatura necesară arderii sau, în orice caz, pentru a reduce la minim consumul de combustibil. Dioxidul de sulf rezultat este întrebuințat la fabricarea acidului sulfuric.

Prăjirea se execută în cuptoare polietajate sau în cuptoare în strat fluidizat. Prăjirea minereului de zinc în strat fluidizat crește de 3—4 ori productivitatea cuptoarelor și mărește eficiența extracției zincului din concentrate.

Dacă prăjirea se execută la o temperatură relativ joasă (~700°C) are loc și o reacție secundară, cu formare de mici cantități de sulfat de zinc:

$$ZnO + SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons ZnSO_4$$

Sulfatul de zinc la temperatură mai ridicată se redescompune. Formarea de $ZnSO_4$ din ZnO și SO_2, în prezență de O_2, începe la 350°C, iar descompunerea

are loc peste 700°C. Sulfura de zinc favorizează descompunerea sulfatului. În practică, echilibrul este deplasat spre stînga, prin eliminarea continuă a dioxidului de sulf. Prezența sulfatului de zinc este dăunătoare în caz că prelucrarea minereului se face prin reducere pirometalurgică. Fiecare procent de sulf rămas în minereu, sub formă de compus cu zincul, provoacă o pierdere de aproximativ 2% Zn. În instalațiile moderne se realizează o supraprăjire a blendei la 1100°C, prin aceasta se desulfurează, și gazele rezultate antrenează parțial Ga și In, ce sînt recuperate în filtrele Cottrell.

Dacă minereul prăjit urmează să fie prelucrat pe cale hidrometalurgică, prezența sulfatului de zinc este avantajoasă, întrucît permite o economisire a cantității de H_2SO_4 întrebuințată la dizolvare. În acest caz, în mod controlat, se execută prăjirea încît să se formeze 3—4% $ZnSO_4$.

Sinterizarea. În multe uzine, pulberea, rămasă după prăjire, este supusă unui proces de sinterizare, care îndepărtează ultimele urme de sulf și formează agregate poroase. Acestea se prelucrează, în continuare, mult mai ușor, în vederea obținerii zincului metalic.

Minereurile, care conțin *zincit, franklinit sau willemit,* sînt supuse direct reducerii, fără o prealabilă prăjire.

Reducerea și distilarea. Materialul, ce conține oxidul de zinc, se amestecă cu cărbune și se încălzește în retorte de șamotă, în care au loc următoarele reacții:

$$ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$$

$$ZnO + CO \longrightarrow Zn + CO_2$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

Temperatura trebuie menținută între 1000 și 1300°C pentru a asigura reducerea completă a oxidului de zinc precum și a dioxidului de carbon, deoarece urme de CO_2 reoxidează vaporii de zinc în timpul condensării. Această temperatură se realizează prin introducerea retortelor în cuptoare încălzire cu gaze (gaz metan, etc.) sau în cuptoare electrice (procedeul electrotermic).

La temperatura la care are loc reducerea, zincul, care fierbe la 907°C, se separă direct în stare de vapori, care nu trebuie să vină în contact cu aerul, deoarece se oxidează imediat. În consecință, instalația trebuie să asigure o condensare cît mai rapidă a vaporilor de zinc, în absența aerului. În figura 10.1 se prezintă schematic o retortă (1) pentru reducere, legată direct de condensatorul (2) în care se condensează cea mai mare parte de vapori de zinc sub formă de metal topit și numai o mică parte, antrenată de CO, se solidifică în alonja (*3*) sub formă de pulbere de zinc, impurificat cu 10% ZnO și cu cadmiu metalic. Această pulbere de zinc constituie un produs secundar ce nu mai

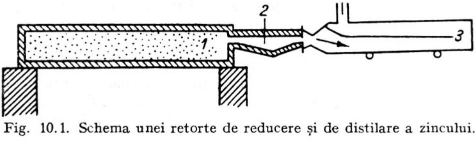


Fig. 10.1. Schema unei retorte de reducere și de distilare a zincului.

poate fi topit, deoarece particulele sînt acoperite cu un strat de oxid. Poate fi folosită în laborator sau în industrie ca agent reducător, de exemplu pentru precipitarea aurului în procedeul cianurării, sau pentru separarea argintului de plumb în *procedeul Parkes*. Se întrebuințează și pentru obținerea cadmiului. Alteori se adaugă la minereurile de zinc și este supusă unei noi prelucrări, în vederea recuperării metalului.

Zincul brut, obținut prin condensarea vaporilor, are o puritate de 97—98%; mai conține în special plumb și ceva fier, precum și urme de alte elemente (Cd, Ga, Ge, Mn, As etc.). Rafinarea se poate face prin retopire într-un cuptor cu flacără, prin distilare fracționată sau pe cale electrolitică.

Rafinarea prin topire se bazează pe faptul că zincul topit nu este miscibil cu impuritățile de Pb și Fe și se ridică la partea superioară a topiturii, iar plumbul topit se depune pe fundul băii. Între stratul de zinc și cel de plumb se separă un strat de Zn și Fe. Zincul rafinat prin topire mai conține peste 1% Pb și impurități de cadmiu.

Zinc de puritate 99,995% se poate obține prin încălzirea zincului brut la 1100°C și condensarea fracționată a vaporilor de zinc în coloane de rectificare, similare cu cele folosite la rectificarea alcoolului. Cadmiul fiind mult mai volatil decît zincul, în partea superioară a coloanei se colectează un zinc bogat în cadmiu, în timp ce în partea mediană se colectează zincul pur. În partea inferioară a coloanei rămîn toate impuritățile greu volatile, conținute, în zincul brut. Operația trebuie executată în vid sau în atmosferă de azot pentru a evita oxidarea.

În procedeul pirometalurgic randamentul în zinc este relativ mic, întrucît reducerea și distilarea sînt legate de mari pierderi. Din acest motiv se folosește tot mai mult procedeul hidrometalurgic.

2. **Procedeul hidrometalurgic de obținere a zincului.** Se bazează pe dizolvarea oxidului de zinc din minereurile de zinc prăjite, sau din concentrate, în H_2SO_4, și electroliza soluției de sulfat de zinc. Electroliza se execută în cuve de lemn sau de ciment, folosind anozi insolubili de plumb (sau aliaj de Pb-Ag) și catozi din foi de aluminiu pur.

Depunerea zincului din soluție acidă, cu toate că se află în seria tensiunilor electrochimice mult înaintea hidrogenului, se explică prin supratensiunea mare a hidrogenului pe zincul depus la catod. Dacă soluția supusă electrolizei conține impurități, față de care supratensiunea hidrogenului este mai mică, atunci se degajă hidrogen, care determină o micșorare a randamentului de curent. În caz că impuritățile sînt mai puțin electropozitive decît zincul, se pot produce elemente galvanice locale, care să provoace trecerea acestuia în soluție. Din această cauză, soluția de sulfat de zinc, înainte de a fi supusă electrolizei, trebuie purificată cu mare grijă. Impuritățile mai puțin electropozitive decît zincul, cum este de exemplu, cadmiul, se precipită prin adăugare de pulbere de zinc. Trebuiesc asigurate anumite condiții de temperatură și de densitate de curent, pentru a evita descărcarea ionilor de hidrogen.

Procedeul hidrometalurgic prezintă o serie de avantaje față de cel pirometalurgic: (1) se obține zinc cu un mare grad de puritate, 99,99%; (2) se reduce numărul operațiilor și se simplifică mult întreaga tehnologie de obținere a metalului; (3) se aplică la prelucrarea tuturor minereurilor de zinc, inclusiv a acelora bogate în silice, precum și a celor sărace în zinc; (4) permite

obținerea ușoară a metalelor care însoțesc zincul în minereu; (5) randamentul în zinc este mai mare. În ceea ce privește rentabilitatea procedeului electrolitic, depinde de prețul de cost al curentului electric din țara unde se aplică, întrucît necesită un mare consum de energie electrică.

10.1.3. PROPRIETĂȚI

1. **Proprietăți fizice.** Zincul este un metal strălucitor, de culoare albă-albăstruie. Conductibilitatea termică a zincului este 61—64% din cea a argintului, iar conductibilitatea electrică 28% din cea a argintului. La temperatura obișnuită este casant, dar între 100 și 150°C devine plastic, putînd fi laminat în foi și tras în fire. Această proprietate este folosită în tehnica prelucrării zincului și a aliajelor pe bază de zinc. Încălzit peste 200°C redevine atît de casant încît poate fi pisat pînă la pulbere. Proprietățile mecanice ale zincului sînt puternic influențate de prezența impurităților.

Zincul, în stare topită, se amestecă, în proporții nelimitate, cu multe metale (Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Mg, Ce, Mn, Fe, Co, Ni, Al, Sn, Pb, Sb). În stare solidă, deoarece cristalizează în sistemul hexagonal, în timp ce mare parte din metale prezintă o structură cubică, formează soluții solide numai cu anumite metale și în limite de compoziție foarte restrînse.

Impuritățile obișnuite ale zincului sînt Pb, Cd și Fe. Plumbul nu formează soluții solide cu zincul și particulele microscopice, moi, de plumb, disiminate în masa zincului metalic, nu au un efect însemnat asupra proprietăților mecanice ale acestuia. Cadmiul formează cu zincul soluții solide și-i îmbunătățește mult proprietățile mecanice (duritatea, rezistența). Fierul are o solubilitate limitată în zincul solid, însă perticulele fin dispersate de Fe-Zn au un oarecare efect de mărire a durității și rezistenței. Cuprul exercită un efect similar cu cel al cadmiului.

Zincul formează o serie de compuși intermetalici. Un interes deosebit îl prezintă în studiul galvanizării compușii pe care-i formează cu fierul: FeZn, Fe_3Zn_{10}, $FeZn_7$ și $FeZn_{13}$. Cu arsenul formează Zn_3As_2 și $ZnAs_2$ iar cu stibiul Zn_3Sb_2 și ZnSb.

2. **Proprietăți chimice.** Zincul este metalul cel mai reactiv din grupa II B, dar mult mai puțin reactiv decît metalele alcalino-pămîntoase. În aerul uscat, lipsit de impurități, cristalele de zinc pur nu se alterează; își păstrează strălucirea timp de ani de zile. În aer umed se acoperă treptat cu un strat subțire, aderent și compact, de oxid și carbonat bazic de zinc, care împiedecă atacarea mai departe a metalului.

$$Zn \xrightarrow[H_2O]{CO_2} ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$$

Din această cauză zincul se întrebuințează ca metal protector.

Vaporii de zinc ard în aer, cu o flacără verde-albăstruie caracteristică, formînd oxid de zinc. Zincul reacționează cu vaporii de sulf pentru a forma sulfura de zinc. Afinitatea zincului pentru sulf este deosebit de mare: un amestec de pulbere de zinc și de sulf, încălzit, reacționează violent. Zincul

reacționează cu halogenii, în prezența umidității, pentru a forma halogenurile respective; energia de reacție scade de la fluor la iod.

Zincul nu descompune apa la temperatura camerei și nici la fierbere. La roșu, vaporii de apă oxidează zincul la ZnO. Aceeași acțiune o are dioxidul de carbon, care este redus la monoxid. Hidrogenul sulfurat acționează asupra zincului chiar la temperatura camerei și-l acoperă la suprafață cu un strat aderent de sulfură de zinc, care protejează metalul de a fi atacat și în profunzime.

Fiind situat în seria tensiunilor electrochimice înaintea hidrogenului ($E° = 0{,}762$ V), zincul reacționează cu acizii diluați neoxidanți, cu degajare de hidrogen și formează sărurile corespunzătoare:

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Reacția este extrem de lentă cînd se lucrează cu zincul pur, din cauza supratensiunii mari a hidrogenului care se formează pe suprafața uniformă a metalului. Urme de impurități formează mici elemente galvanice locale, care permit o ușoară dizolvare a zincului.

Acizii oxidanți, H_2SO_4 conc. și HNO_3, atacă zincul, indiferent de gradul de puritate, întrucît reacția nu are loc cu degajare de hidrogen și în consecință nu intervine efectul de supratensiune. În reacția cu H_2SO_4 conc. se degajă SO_2, iar în reacția cu HNO_3, se formează, alături de $Zn(NO_3)_2$, azotat de amoniu, oxizi de azot, hidroxilamină și chiar azot elementar, în funcție de tăria acidului și de temperatură. Reacțiile mai tipice sînt cele indicate mai jos:

$$Zn + 2H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$3Zn + 8HNO_3 \longrightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Zincul se dizolvă în hidroxizi alcalini cu formare de hidroxozincați și, spre deosebire de aluminiu, se dizolvă și în soluții de amoniac, formînd hidroxidul de tetrammino-zinc:

$$Zn + KOH + 2H_2O \longrightarrow K[Zn(OH)_3] + H_2$$

$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O \longrightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2$$

Zincul este un agent reducător energic; deplasează metalele mai puțin active din soluțiile sărurilor lor, reduce în soluție acidă cromații, permanganații, azotații, sărurile de Fe(III), Sn(IV), diferiți oxizi metalici, precum și multe substanțe organice.

3. **Proprietăți fiziologice.** Zincul este un element indispentabil vieții plantelor și animalelor. Lipsa zincului la plante împiedică dezvolsarea frunzelor și produce îngălbenirea acestora.

Cercetări mai puțin extensive s-au făcut cu privire la rolul zincului în organismul animal. O carență în zinc la animalele de experiență determină oprirea creșterii și chiar moartea. Zincul intră în compoziția unei enzime, care se află în globulele roșii și contribuie la transportul dioxidului de carbon. Zincul joacă rol și în activarea insulinei, secretată de pancreas.

Sărurile de zinc au o acţiune astringentă şi iritantă asupra pielii. Luate pe cale internă, în cantităţi mari pot să producă moartea; otrăvirile acute cu săruri de zinc provoacă eroziuni ale mucoasei intestinale, urmate de gastroenterite, afecţiuni ale rinichilor, ale vaselor şi afecţiuni cardiace. Doza mortală de $ZnCl_2$ este de 3—5 g iar pentru $ZnSO_4$ este mai mare. Aerosolii proaspeţi de ZnO, care se produc în întreprinderile unde zincul este încălzit peste punctul de topire, provoacă apariţia aşa numitei febră de zinc. Oxidul de zinc cu grad de dispersie mai mic nu produce această boală.

10.1.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Zincul se foloseşte ca atare, în deosebi sub formă de tablă, pentru confecţionarea de băi, cazane, jghiaburi, etc. Se întrebuinţează şi la confecţionarea a diferite obiecte turnate. Zincul laminat se matriţează uşor şi se întrebuinţează la decorurile arhitectonice şi a altor obiecte ornamentale.

Mari cantităţi de zinc se întrebuinţează la acoperirea tablei, ţevilor, sîrmei de fier sau oţel, în scopul de a le proteja contra coroziunii. Operaţia poartă numele de zincare şi se poate efectua fie prin cufundare în zinc topit (zincare la cald), metoda cea mai utilizată, fie pe calea electrolitică. Materialele se numesc galvanizate chiar dacă zincarea nu s-a efectuat pe cale galvanică. *Şerardizarea* este un tratament termic care permite aplicarea unei pelicule foarte fine şi uniforme de zinc; obiectul de fier sau de oţel se introduce în pulberea de zinc, aflată într-un rezervor care se învîrteşte şi se încălzeşte sub punctul de topire al zincului ($\sim$ 350°C). Zincul difuzează în stratul superficial al obiectului, care este scos şi supus unei coaceri la 800°C, pentru a se forma la suprafaţă un aliaj de Zn-Fe. Zincarea se mai poate face şi prin aşa zisa *metalizare,* care constă în pulverizarea zincului topit pe suprafaţa obiectului. Se aplică la poduri, rezervoare, nave şi eşafodaje, unde nu se poate aplica zincarea la cald.

Zincul se mai întebuinţează la confecţionarea elementelor galvanice şi în metalurgia argintului şi a aurului (v. 8.2.2 şi 8.3.2), la obţinerea hidrogenului şi ca agent reducător în multe procese chimice, în special în industria coloranţilor.

După zincare, cea mai mare cantitate de zinc se consumă în obţinerea diferitelor aliaje. Cel mai important aliaj de zinc este alama (v. 8.1.4), care poate conţine între 10% şi 50% Zn, şi care consumă aproximativ 40% din producţia acestui metal.

Aliajele pe bază de zinc pot fi împărţite după utilizarea lor în trei categorii: *aliaje de lagăre, aliaje de lipit* şi *aliaje de turnare sub presiune*. Cele mai importante aliaje de lagăre, pe bază de zinc, sînt în prezent aliajele Zn-Al-Cu. În compoziţia aliajelor de lagăre în loc de aluminiu pot intra cantităţi variabile de alte metale cum sînt: Sn, Pb, Sb, Cd. Aliajele de lipit pe bază de zinc se folosesc în special la lipirea aliajelor de aluminiu şi magneziu. Pentru turnare sub presiune se întrebuinţează aliaje de Zn-Sn-Cu şi Zn-Al-Cu.

Cantităţi însemnate de zinc se consumă şi la obţinerea oxidului de zinc.

10.1.5. COMBINAȚIILE ZINCULUI

Toți compușii zincului derivă de la starea de oxidare II. Ionul Zn^{2+} fiind incolor, compușii pe care-i formează sînt colorați numai în cazul în care este asociat la o grupare colorată. Chiar și sulfura de zinc este incoloră.

Cele mai multe combinații simple ale zincului sînt greu solubile sau insolubile în apă. Astfel sînt: oxidul, sulfura, hidroxidul, fluorura, carbonatul, fosfatul, silicatul, cianura, tiocianatul de zinc. Combinații ușor solubile sînt următoarele săruri:
$ZnX_2(X = Cl, Br, I)$, $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(ClO_4)_2$. În soluție apoasă sărurile solubile de zinc sînt puternic hidrolizate. Se cunoaște un mare număr de săruri bazice de zinc. Din studiile cu raze X s-a constatat că cele mai multe prezintă o rețea stratificată dublă, în care straturile principale sînt clădite din $Zn(OH)_2$ și între acestea sînt intercalate straturile alcătuite din ionii sării de zinc. Aceștia pot să ocupe poziții fixe, dar în unele combinații pot să nu ocupe poziții fixe în rețea; în ultimul caz compoziția sării bazice poate să varieze, cu toate că se obțin cristale bine formate.

Zincul are o pregnantă tendință de a forma combinații complexe. Se cunosc atît specii anionice, ca de exemplu ZnX_3^-, $ZnX_4^{2-}(X = F, Cl, Br, I)$, $[Zn(OH)_n]^{2-n}$, cît și specii cationice, cum sînt cele cu amoniacul, $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$ unde $n = 1, 2, 4, 6$ sau cele cu diferite amine organice.

10.1.5.1. **COMPUȘI CU HIDROGENUL**

Hidrura de zinc, ZnH_2. Numeroase lucrări au fost consacrate spectrelor ZnH^+ și ZnH_2. Studii asupra metodelor de preparare au apărut numai ulterior. Se poate obține ZnH_2 prin tratarea unei soluții eterice de dimetil-zinc cu alanat de litiu:

$$(CH_3)_2Zn + LiAlH_4 \longrightarrow ZnH_2 + LiAl(CH_3)_2H_2$$

Precipitatul format se spală după filtrare de mai multe ori cu eter anhidru și se usucă în vid la 50°C. Hidrura de zinc este o substanță albă, nevolatilă, insolubilă în eter. Apa o descompune lent, dar acizii și bazele o descompun imediat cu punere în libertate de 2 moli H_2 pentru fiecare mol de hidrură. Încălzită la 80°C se descompune în elemente.

De la hidrura de zinc s-au obținut și caracterizat dialchil- și diaril-complecși (*Kubas, G.J.*, și *Shriver, D.F.*, 1970), de tipul $MH(ZnR_2)_n$ (M = Na, Li; $R = Me, Et$; $n = 1, 2$). De asemenea, s-a preparat compusul $(HZnNMeCH_2CH_2NMe_2)_2$, care s-a dovedit a fi dimer în benzen. Este analog cu cel pe care îl formează BeH_2 și a fost studiat de aceeași autori (v. 9.5.1).

10.1.5.2. **COMPUȘI CU OXIGENUL**

Oxidul de zinc, ZnO, a fost cunoscut înaintea zincului metalic. Industrial se prepară prin două metode: (1) *prin oxidarea zincului* (procedeul indirect) și (2) *prin procedeul așa zis direct*, deoarece folosește ca materie primă

minereurile de zinc. Procedeul indirect constă în fierberea și oxidarea vaporilor de zinc prin ardere în aer. Pe această cale se obține oxidul de zinc sub forma unei pulberi ușoare, de culoare albă, care se întrebuințează îndeosebi ca pigment. În procedeul direct, minereul de zinc, după prăjire, se amestecă cu cărbune și se încălzește într-un cuptor, în curent de aer. Căldura de combustie a cărbunelui este suficientă pentru a reduce minereul la zinc în stare de vapori, care este oxidat de CO_2 și de excesul de oxigen la oxid de zinc. Pulberea fină de oxid de zinc este aspirată prin conducte largi. Deoarece transformarea minereului în oxid de zinc se realizează într-o singură operație, în loc de două, procedeul direct este mai economic decît cel indirect și, în plus, poate folosi minereuri ce nu pot fi ușor prelucrate pentru obținerea zincului metalic. Puritatea oxidului de zinc, obținut prin procedeul direct este însă mai mică. În laborator oxidul de zinc se poate obține prin descompunerea termică a hidroxidului, carbonatului sau a azotatului de zinc.

Oxidul de zinc, în stare de pulbere, este alb la temperatura obișnuită. Prin încălzire devine galben iar la rece își pierde iar culoarea.

$$\underset{alb}{ZnO} \underset{la\ rece}{\overset{la\ cald}{\rightleftharpoons}} \underset{galben}{ZnO}$$

Schimbarea culorii se datorește unor defecte de rețea: ZnO galben conține cu 0,03% mai mult zinc decît corespunde raportului stoechiometric. Oxidul de zinc formează cristale hexagonale de *tipul wurtzitei* (v. fig. 10.2), cu distanța Zn $\longleftrightarrow$ 0 = 1,98 Å. Este un semiconductor. Cristalele de ZnO acționează ca redresori ai curentului electric alternativ. Oxidul de zinc are greutatea specifică 5,78 g/cm^3, iar duritatea 4,5 în scara Mohs. Sublimează la circa 1725°C, iar sub presiune topește la $\sim$ 2000°C.

Oxidul de zinc, supus în prealabil unui tratament termic adecvat, prezintă, fără adaus de activator, o luminiscență galbenă, verde sau violetă, în funcție de tratamentul preliminar. Luminiscența se datorește, ca și în cazul sulfurii de zinc, prezenței unui exces de atomi de zinc ce ocupă golurile interstițiale. La temperatura aerului lichid apar benzi de fluorescență.

Oxidul de zinc este foarte puțin solubil în apă (0,005 g/l la 25°C). O suspensie de ZnO pur în apă are un pH cuprins între 7,5 și 7,9. Prezintă un caracter amfoter; se dizolvă atît în acizi cît și în hidroxizi alcalini, cu formare de săruri.

Oxidul este cel mai întrebuințat compus al zincului. Sub numele de *alb de zinc* se întrebuințează în pictură ca pigment. Mari cantități se întrebuințează în industria cauciucului, industria ceramică, la prepararea chiturilor, în cosmetică, în medicină ca pudră antiseptică, etc. Oxidul de zinc activ, obținut în anumite condiții, cu o mare suprafață, servește drept catalizator, de exemplu în sinteza metanolului.

Peroxidul de zinc, ZnO_2, nu s-a putut izola în stare pură, dar s-au obținut diferite preparate cu un conținut mai mare sau mai mic de peroxid. Prezintă o roentgenogramă diferită de a oxidului de zinc. În medicină se întrebuințează un amestec de aproximativ 45,5% ZnO_2, cu cantități variabile de ZnO și $Zn(OH)_2$, ca dezinfectant, dezodorant și astringent.

Hidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$, se poate obține, sub forma unui precipitat ușor de filtrat, corespunzînd formulei teoretice, dintr-o soluție de $Zn(NO_3)_2$ prin precipitare cu cantitatea calculată de NaOH sau KOH, în absența dioxidului de carbon. Prin diluarea unei soluții bazice de tartrat de zinc și sodiu se formează întîi un precipitat amorf de hidroxid de zinc, care devine repede cristalin. Prin neutralizarea unei soluții de zincat cu acizi precipită, de asemenea, $Zn(OH)_2$ în stare moarfă.

Hidroxidul de zinc se poate prezenta în stare amorfă și cel puțin în cinci modificații cristaline, notate în ordinea creșterii stabilității: α—, β—, γ—, δ— și $\varepsilon - Zn(OH)_2$. *Modificația stabilă este* $\varepsilon - Zn(OH)_2$, care formează cristale rombice și prezintă un tip de rețea neîntîlnit la alți hidroxizi; este o rețea spațială alcătuită din tetraedre, ușor deformate, de $Zn(OH)_4$. Distanțele Zn $\longleftrightarrow$ OH variază între 1,94 și 1,96 Å, distanța minimă avînd aceeași valoare ca în rețeaua oxidului de zinc. Distanțele OH $\longleftrightarrow$ OH(2,83 Å) dintre straturile învecinate indică existența legăturilor de hidrogen.

Deși modificațiile α, β, γ, δ sînt metastabile, în procesul de transformare al hidroxidului de zinc amorf în $\varepsilon - Zn(OH)_2$, apar ca forme intermediare, care, în contact cu apa, se transformă în timp în modificația rombică stabilă. Peste 39°C $\varepsilon - Zn(OH)_2$ începe să se descompună cu formare de ZnO. *Modificația cea mai puțin stabilă este* $\alpha - Zn(OH)_2$, cu structură hexagonală, și care se stabilizează numai prin pătrunderea ionilor străini în rețea. În lipsă de ioni străini, $\alpha - Zn(OH)_2$ nu formează cristale individuale ci numai forme gelatinoase, avînd un conținut în apă cu cîteva procente în plus față de cel corespunzător formulei $Zn(OH)_2$. Roentgenogramele *Debye-Scherrer* ale modificațiilor β, γ și δ sînt diferite de cele ale modificațiilor α și ε, dar structura lor nu a fost încă studiată.

Hidroxidul de zinc este insolubil în apă ($P_s \cong 2{,}7 \cdot 10^{-17}$). Are un caracter amfoter, la fel cu $Al(OH)_3$; se dizolvă în acizi cu formare de săruri de zinc și în hidroxizi alcalini cu formare de zincați:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_3]^-$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Zn(OH_4)]^{2-}$$

O serie de hidroxozincați au fost obținuți în stare cristalizată, ca de exemplu: $Na[Zn(OH)_3]$; $Na[Zn(OH)_3] \cdot 3H_2O$; $Na_2[Zn(OH)_4]$; $Na_2[Zn(OH)_4] \cdot 2H_2O$; $Sr[Zn(OH)_4] \cdot 2H_2O$; $Ba[Zn(OH)_4] \cdot nH_2O (n=1—5)$; $Sr_2[Zn(OH)_6]$; $Ba_2[Zn(OH)_6]$ etc. În soluție apoasă toți zincații hidrolizează puternic, la fel cu aluminații, neputînd exista decît în prezența unui mare exces de ioni OH^-.

Hidroxidul de zinc se dizolvă în soluții de amoniac, cu formarea hidroxidului de tetrammino-zinc:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Ca și $Mg(OH)_2$, hidroxidul de zinc este solubil și în soluții de săruri de amoniu.

10.1.5.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Calcogenurile de zinc, ca şi cele de cadmiu, sînt substanţe cristaline, insolubile în apă. Sînt semiconductori importanţi, cu multiple aplicaţii în dispozitivele fotoelectrice.

Sulfura de zinc, ZnS, este constituentul principal al celor mai multe minereuri de zinc. Se poate prepara prin combinarea directă a elementelor sau din acţiunea vaporilor de sulf asupra oxidului de zinc. Metoda obişnuită de preparare constă în precipitarea ionilor Zn^{2+} dintr-o soluţie de sare de zinc cu $(NH_4)_2S$ sau cu H_2S, în prezenţa unei cantităţi suficiente de ioni acetat.

Sulfura de zinc, proaspăt precipitată, este o substanţă amorfă, de culoare albă, insolubilă în apă şi acid acetic, uşor solubilă în acizi tari diluaţi. Cu timpul se transformă într-o modificaţie mai greu solubilă. Încălzită cu H_2S (apos) sub presiune, se transformă în modificaţia blendă. Dacă se încălzeşte sulfura de zinc uscată în curent de hidrogen sau de H_2S, se transformă în modificaţia wurtzită, modificaţie stabilă la temperatură ridicată. Punctul de transformare al blendei în wurtzită este 1027°C; este o transformare monotropă, spre modificaţia cu energie de reţea mai mare. Wurtzita sublimează la 1180°C, iar la o presiune de 150 atm topeşte între 1800—1900°C.

Atît blenda, cubică, cît şi wurtzita, hexagonală, sînt clădite din tetraedre ZnS_4 şi diferă numai prin aranjarea tetraedrelor (v. fig. 10.2, *a*, *b*). În ambele modificaţii, fiecare atom de zinc este înconjurat tetraedric de 4 atomi de sulf şi fiecare atom de sulf este înconjurat de 4 atomi de zinc. Distanţa Zn $\longleftrightarrow$ S este 2,346 Å în blendă şi 2,36 Å în wurtzită, deci aproape aceeaşi. În reţeaua blendei atomii de sulf au o aranjare cubică-compactă, iar atomii de zinc ocupă jumătate din golurile tetraedrice. În reţeaua wurtizei atomii de sulf au aranjarea hexagonal-compactă, iar atomii de zinc ocupă, ca şi în blendă, aceeaşi proporţie de goluri tetraedrice.

Mulţi compuşi binari, de tipul *AB*, cristalizează în reţeaua blendei sau a wurtzitei. În compuşii cu astfel de structuri legăturile sînt de obicei covalente (sp^3). Sulfura de zinc, supusă unei presiuni de $1,8 \cdot 10^5$ atm. adoptă o reţea de tip NaCl, cu o coordinare octaedrică.

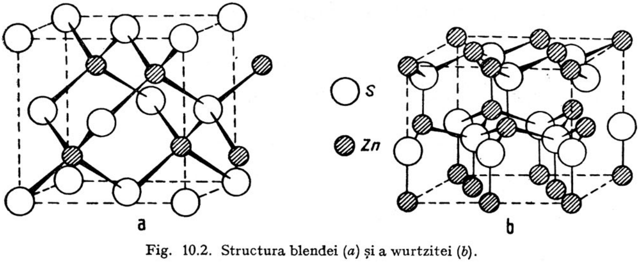


Fig. 10.2. Structura blendei (*a*) şi a wurtzitei (*b*).

Sulfura de zinc cristalizată, preparată în prezența urmelor de Cu, Mn sau Ag, cu rol de activatori, capătă proprietăți fluorescente sau fosforescente. Pe aceasta se bazează întrebuințarea sulfurii de zinc la acoperirea unor ecrane pentru raze X, pentru raze catodice, pentru punerea în evidență a razelor α emise de substanțele radioactive (spintariscop). Se întrebuințează și pentru dispozitive electronice (televiziune), la obținerea de hîrtii, vopsele, sau articole ceramice luminiscente.

Sulfura de zinc este, după ZnO, cel mai important compus al zincului. Sulfura de zinc ca atare, dar mai ales amestecul de ZnS și $BaSO_4$, numit *litopon*, se întrebuințează ca *pigment alb*, foarte apreciat. Litoponul se prepară prin reacția de dublu schimb dintre sulfatul de zinc și sulfura de bariu:

$$ZnSO_4 + BaS \longrightarrow ZnS + BaSO_4$$

Litoponul este mult mai ieftin decît carbonatul de plumb (ceruza) și prezintă avantajul că nu este otrăvitor și nu se înnegrește sub acțiunea H_2S. Ca putere de acoperire și durabilitate se plasează însă după ceruză și ZnO.

Seleniura de zinc, ZnSe, se poate obține prin combinarea directă a elementelor la cald, sau din acțiunea hidrogenului seleniat asupra oxidului de zinc. Formează cristale galbene, deseori cu o nuanță roșietică, care sublimează la 2000°C, fără să topească. Apare în două modificații alotropice; forma stabilă prezintă o rețea de tipul blendei, iar cealaltă de tipul wurtzitei. La presiuni mari ZnSe se transformă într-o rețea de tipul NaCl. S-a putut obține seleniură fluorescentă de zinc, dar nu fosforescentă.

Telurura de zinc, ZnTe, se obține, în stare amorfă, prin încălzirea unui amestec de zinc și telur. Prin sublimarea modificației amorfe, în atmosferă de hidrogen, se formează cristale roșii de ZnTe. Din acțiunea unei soluții de Na_2Te asupra unei soluții de acetat de zinc, precipită monohidratul $ZnTe \cdot H_2O$, de culoare galben-brună. Telurura de zinc prezintă două modificații alotropice, similare celor pe care le formează ZnS și ZnSe.

La presiuni ridicate s-a reușit să se prepare și dicalcogenurile ZnS_2, $ZnSe_2$, cu structuri de tipul piritei și cu proprietăți semiconductoare. Încercările de a prepara $ZnTe_2$ nu au dus la rezultat.

10.1.5.4. COMPUȘI CU ELEMENTE DIN GRUPA V A

Azotura de zinc, Zn_2N_2. Zincul nu se combină direct cu azotul. Azotura de zinc se formează prin încălzirea pulberii de zinc cu NH_3 gazos la 600°C sau prin încălzirea la roșu a amidurii de zinc:

$$3Zn(NH_2)_2 \longrightarrow Zn_3N_2 + 4NH_3$$

Azotura de zinc este o pulbere neagră-cenușie, diamagnetică, stabilă la încălzire în absența aerului și a umezelii. Cu apa reacționează energic, cu formare de hidroxid de zinc și amoniac:

$$Zn_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Zn(OH)_2 + 2NH_3$$

Amidura de zinc, $Zn(NH_2)_2$, se formează, în soluție eterică, în reacția dintre dietil-zinc și amoniac:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2NH_3 \longrightarrow Zn(NH_2)_2 + 2C_2H_6$$

Este o pulbere albă, amorfă, care reacționează energic cu apa, similar cu Zn_3N_2.

Fosfura de zinc, Zn_3P_2, se formează prin încălzirea zincului metalic la 440°C cu vapori de fosfor, în atmosferă de N_2 sau H_2. Cristalizează în ace sau foițe tetragonale, strălucitoare, de culoare cenușie. Reacționează cu HCl și cu H_2SO_4 cu formare de fosfină:

$$Zn_3P_2 + 6H^+ \longrightarrow 3Zn^{2+} + 2PH_3$$

Acidul azotic o oxidează la compuși oxigenați ai fosforului.

În reacția dintre zinc și fosfor se mai formează, în prezența unui exces de fosfor, și fosfura ZnP_2, cristale tetragonale, transparente, de culoare portocalie. Aceasta disociază ușor în Zn_3P_2. Ambele fosfuri de zinc se întrebuințează ca otravă împotriva unor rozătoare.

Arseniurile de zinc, Zn_3As_2 și $ZnAs_2$, se formează prin combinarea directă a elementelor. Sînt compuși intermetalici.

10.1.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL

Acetilura de zinc, ZnC_2, este singurul compus binar al zincului cu carbonul. Se obține prin trecerea acetilenei peste pulbere de zinc, încălzită între 450 și 500°C. Se poate obține și dintr-un amestec de Zn sau ZnO cu cocs ori grafit încălzit în cuptor electric. Conține de obicei urme de cărbune care-i imprimă o culoare neagră.

Compușii organo-zincici sînt de formulă generală $RZnX$ sau R_2Zn, unde X este un halogen iar R un radical alchil sau aril. Reprezintă o importanță istorică, deoarece au fost primii compuși organo-metalici, descoperiți de *Frankland* în anul 1849, dar și o importanță teoretică întrucît au jucat un rol hotărîtor în dezvoltarea concepției moderne asupra legăturii chimice. Compușii organo-zincici au prezentat și un deosebit interes practic în sinteza organică, pînă la data cînd au fost înlocuiți cu compușii organo-magnezieni.

Compușii organo-zincici micști, $RZnX$, se pot obține din acțiunea iodurilor de alchil asupra zincului. Aceștia trec prin încălzire în dialchil-zinc:

$$C_2H_5I + Zn \longrightarrow C_2H_5ZnI$$

$$2C_2H_5ZnI \longrightarrow C_2H_5{-}Zn{-}C_2H_5 + ZnI_2$$

Dialchil-derivații se pot obține și din acțiunea derivaților organo-magnezieni sau a dialchil-mercurului asupra zincului:

$$2CH_3MgI + Zn \longrightarrow (CH_3)_2Zn + MgI_2$$

$$R_2Hg + Zn \longrightarrow R_2Zn + Hg$$

Din date spectroscopice, precum și din alte determinări, s-a stabilit, în cazul iodurii de etil-zinc, că specia predominantă în soluție de eter sau de tetrahidrofuran este C_2H_5ZnI, nu o formă polimeră sau un amestec $R_2Zn + ZnI_2$, și că această specie este solvatată și probabil tetraedrică.

Compușii R_2Zn sînt lichide nepolare, sau substanțe solide ușor fuzibile, solubile în majoritatea solvenților organici. Termenii inferiori se aprind în mod spontan. Toți reacționează energic cu oxigenul, cu apa, și cu compușii ce conțin hidrogen activ, cum sînt de exemplu alcoolii:

$$R_2Zn + 2HOH \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2RH$$

$$R_2Zn + R'OH \longrightarrow RZnOR' + RH$$

Difenil-zincul reacționează cu fenil-litiul pentru a forma complexul $Li[Zn(C_6H_5)_3]$.

10.1.5.6. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Se cunosc compușii zincului cu toți cei patru halogeni. Unele dintre proprietățile halogenurilor de zinc sînt date în tabelul 10.2. Toate au o pronunțată tendință de a forma cu halogenurile alcaline halogenocomplecși de tipul $M^I[ZnX_3]$; $M^I_2[ZnX_4]$ și $M^I_3[ZnX_5]$, care sînt mai puțin stabili decît halogenurile corespunzătoare de cadmiu. Stabilitatea halogenurilor complexe de zinc scade în ordinea Cl > Br > I.

Tabelul 10.2

Cîteva proprietăți ale halogenurilor de zinc

Halogenura	ΔH° în kcal/mol	P.t. °C	P.f. °C	Solubilitatea în moli/l 25°C	Forma și aspectul cristalelor
ZnF_2	−193	872	1502	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	monocline, incolore, (tip rutil)
$ZnCl_2$	−99,28	275	756	31,8	hexagonal-romboedrice, albe (tip $CdCl_2$)
$ZnBr_2$	−78,23	394	697	20,9	rombice, incolore
ZnI_2	−50,76	446	sublimează	13	hexagonale, incolore

Fluorura de zinc, ZnF_2, se formează prin combinarea directă a elementelor. Se mai poate obține prin dizolvarea oxidului de zinc în acid fluorhidric apos, evaporarea soluției pînă la cristalizarea tetrahidratului $ZnF_2 \cdot 4H_2O$, și încălzirea acestuia peste 100°C:

$$ZnO + 2HF + 2H_2O \longrightarrow ZnF_2 \cdot 4H_2O$$

$$ZnF_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{t > 100°C} ZnF_2 + 4H_2O$$

Se deosebește de celelalte halogenuri de zinc prin forma cristalină (monoclină), cu rețea de tipul rutilului, și prin mica solubilitate în apă. Solubilitatea redusă în apă nu se datorește numai energiei mari de rețea dar și faptului că tendința de a forma în soluție complecși, caracteristică pentru

celelalte halogenuri, lipsește în cazul fluorurii de zinc. Legătura în fluorura de zinc are un caracter ionic mult mai pronunțat decît în celelalte halogenuri.

Clorura de zinc, $ZnCl_2$, anhidră, se poate prepara prin combinarea directă a elementelor, prin distilarea unui amestec de sulfat de zinc anhidru și clorură de sodiu, sau prin dizolvarea zincului, a sulfurii de zinc ori a oxidului de zinc în acid clorhidric diluat, urmată de o cristalizare în curent de HCl gazos, pentru a preveni hidroliza.

Clorura de zinc anhidră cristalizează în 3 modificații diferite: α — β — și γ—$ZnCl_2$, în care distanțele Zn $\longleftrightarrow$ Cl sînt respectiv 2,34 Å, 2,31 Å și 2,27 Å. În toate aceste modificații ionii de zinc sînt înconjurați tetraedric de ioni de clor.

Clorura de zinc conduce curentul electric, atît în stare topită cît și în soluție. Este delicvescentă și foarte solubilă în apă, acetonă, alcool și eter. Dizolvarea în apă este un proces puternic exoterm (16,6 kcal/mol), iar soluția apoasă prezintă o reacție acidă din cauza hidrolizei. Spectrele *Raman* au arătat că în soluție apoasă, în funcție de concentrație, se află speciile: $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $ZnCl^+(aq)$, $ZnCl_2(aq)$ și $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2+}$, dar nu s-au putut pune în evidență speciile $[ZnCl_3]^-$ și $[ZnCl_4]^{2-}$.

Clorura de zinc formează mai mulți *hidrați*: $ZnCl_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1$; 1,5; 2,5; 3 și 4). Se cunosc, de asemenea, o serie de cloruri bazice de zinc. Cea mai simplă este Zn(OH)Cl, care cristalizează în prisme hexagonale lungi și prezintă o rețea stratificată, asemănătoare cu cea a hidroxidului de cadmiu. Cu amoniacul clorura de zinc formează următorii ammino-complecși: $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$; $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$; $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$. Compuși similari formează cu amoniacul și celelalte halogenuri de zinc. Din soluțiile de clorură de zinc și cloruri metalice, în special alcaline și alcalino-pămîntoase, s-au obținut clorozincați cristalizați, incolori, cum sînt:

$$Li[ZnCl_3] \cdot 3H_2O; \quad Na_2[ZnCl_4] \cdot 3H_2O; \quad [NH_4]_2[ZnCl_4]; \quad K_2[ZnCl_4];$$

$$Cs_2[ZnCl_4]; \quad Ca[ZnCl_4]; \quad Mg[ZnCl_4] \cdot 6H_2O.$$

De asemenea, s-au obținut cloro-zincați cu numeroase baze organice.

Din cauza afinității pentru apă, clorura de zinc se întrebuințează ca agent de condensare în multe sinteze organice. Se întrebuințează la fabricarea coloranților organici, la imprimarea țesăturilor, la fabricarea hîrtiei pergament, la impregnarea lemnului, la decaparea metalelor și în medicină ca dezinfectant.

Bromura de zinc, $ZnBr_2$, poate fi preparată prin tratarea zincului metalic sau a oxidului de zinc cu brom sau cu o soluție de acid bromhidric. Se prezintă în cristale rombice, incolore, delicvescente și foarte solubile în apă, alcool și eter. Proprietățile și compușii pe care-i formează sînt similari cu cei ai clorurii de zinc.

Iodura de zinc, ZnI_2, se obține din acțiunea vaporilor de iod asupra zincului la 600°C, în curent de azot. Formează cristale hexagonale, solubile în aceeași solvenți ca și $ZnCl_2$. Iodura de zinc pură este incoloră, culoarea galbenă pe care o prezintă deseori se datorește urmelor de iod, provenite prin descompunerea iodurii. Prezintă o ușoară fotosensibilitate. Este oxidată de pentoxidul de azot și de aerul cald umed. Absoarbe amoniacul gazos și for-

mează $ZnI_2 \cdot 5NH_3$. Au fost preparați și *di-tetra- și hexa*amoniacați. Cu iodurile alcaline formează iodozincați, în care predomină specia $(ZnI_4)^{2-}$, în timp ce în bromurile complexe se remarcă o deosebită preferință pentru specia $(ZnBr_3)^-$

Cianura de zinc, $Zn(CN)_2$, se obține, sub forma unui precipitat alb, din acțiunea acidului cianhidric asupra unei soluții de acetat de zinc; din acțiunea ciamului asupra oxidului de zinc; prin precipitarea ionilor Zn^{2+} cu ioni CN^-, sau în reacția dintre zincul metalic și $Hg(CN)_2$ în amoniac lichid. Cristalizează în prisme rombice incolore. Atomii de zinc formează o rețea cubică centrată intern, iar grupele CN o rețea cu fețe centrate. Se descompune la 800°C. Este puțin solubilă în apă ($4,49 \cdot 10^{-5}$ moli/l la 18°C) și insolubilă în alcool.

În amoniac lichid reacționează cu sodiul metalic și formează compusul intermetalic $NaZn_4$, iar cu calciul formează Ca_7Zn. Cu sulful se transformă în tiocianat, $Zn(NCS)_2 \cdot 4NH_3$, iar cu seleniul, în selenocianat, $Zn(NCSe)_2 \cdot 4NH_3$. Cianura de zinc se dizolvă în cianuri alcaline cu formare de ioni complecși. Din determinări iodometrice a ionului CN^- s-a stabilit că la amestecarea unei soluții apoase de NaCN cu $Zn(CN)_2$ se formează ionul $[Zn(CN)_3]^-$, pe cînd din soluție apoasă de NaCN și $ZnSO_4$, sau $Zn(CH_3COO)_2$, se formează ionul $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Din determinări polarografice, făcute pe soluții de KCN saturate cu $Zn(CN)_2$, s-a dedus formarea ionilor $[Zn(CN)_4]^{2-}$ și $[Zn(CN)_5]^{3-}$. Probabil există și ionul $[Zn(CN)_6]^{4-}$. Prin dizolvarea zincului în soluții apoase de cianură se formează ionul $[Zn(CN)_4]^{2-}$.

Tiocianatul de zinc, $Zn(NCS)_2$, se formează prin acțiunea acidului tiocianic asupra carbonatului de zinc, sau prin tratarea unei soluții de $ZnSO_4$ cu cantitatea echivalentă de $Ba(SCN)_2$.

Tiocianatul de zinc se prezintă sub forma unei pulberi de culoare albă, solubilă în apă și alcool. Cu tiocianații alcalini formează complecși de tipul $M_2^I[Zn(NCS)_4]$. Studii fizico-chimice a unui sistem ce conține în soluție apoasă ioni de Zn^{2+} și KSCN, în concentrații variabile, arată numai prezența anionului $[Zn(NCS)_4]^{2-}$. Măsurarea conductibilității specifice a aceluiași sistem, dar în soluție alcoolică, indică prezența ionului $[Zn(NCS)_3]^-$, iar în soluție de acetonă, se formează, ca și în soluție apoasă, ionul $[Zn(NCS)_4]^{2-}$. Deci, natura solventului joacă rol important asupra speciei de ion complex care se formează. În toți tiocianato-zincații există legătura Zn-N.

Tiocianatul de zinc formează cu amoniacul și cu diferite substanțe organice produși de adiție care trebuiesc formulați drept combinații complexe. Compuși cu utotropina cum sînt:

$[Zn\,urtp_2](NCS)_2$; $[Zn\,urtp(H_2O)_4](CNS)_2$; $[Zn\,urtp\,py_4](CNS)_2 \cdot 3H_2O$, etc., au fost preparați de *R. Ripan* și *L. Dima*, iar *G. Spacu* și *C. Macarovici* au preparat o serie de combinații complexe a tiocianatului de zinc cu benzidina și *o*-tolidina: $[Zn\,bzd_2](NCS)_2$; $[Zn bzd_2(H_2O)_2](NCS)_2 \cdot 1,5\,H_2O$;

$[Zn\,tld\,H_2O](NCS)_2H_2O$. Aceiași autori au obținut complecși similari ai zincului ce conțin în locul ionului SCN^- ionul $SeCN^-$.

Azida de zinc, $Zn(N_3)_2$, hidrolizează foarte ușor, din care cauză în soluție apoasă se formează azida bazică $Zn(OH)N_3$, iar în reacția dintre halogenurile de zinc și azidele alcaline, în metanol sau acetonă anhidră, se formează complecși de tipul $Na[ZnX_2N_3]$ unde X = F, Cl, Br, I.

10.1.5.7. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Sulfatul de zinc, $ZnSO_4$, apare uneori în natură în stare anhidră ca mineral numit *zincosit* și mai deseori sub forma *heptahidratului* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, numit *goslarit*. Sulfatul de zinc se prepară, în mod obișnuit, prin acțiunea acidului sulfuric diluat asupra zincului, a oxidului de zinc, a sulfurii de zinc sau a carbonatului de zinc. Din soluție se separă prin evaporare, între 0° și 39°C, cristale rombice incolore, strălucitoare, de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Acesta este izomorf cu sulfații $M SO_4 \cdot 7H_2O$ în care $M = Mg, Fe^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$. Cu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ formează cristale mixte în orice proporții, dar cu ceilalți numai în anumite proporții. Sulfatul de zinc $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ poate apare și sub o modificație monoclină, care este metastabilă și prezintă o solubilitate mai mare în apă decît modificația rombică.

Între 39 și 60°C, cristalizează, din soluție apoasă de sulfat de zinc, *hexahidratul* $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, care este izomorf cu $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Între 60 și 100°C, cristalizează *monohidratul*, $ZnSO_4 \cdot H_2O$. Dizolvarea heptahidratului în apă este un proces endoterm (se absorb 4,3 kcal/mol la 18°C), iar dizolvarea monohidratului este un proces exoterm (se degajă 5,6 kcal/mol). Din studiul sistemului $ZnSO_4—H_2O$, rezultă că apar ca produși metastabili și hidrații $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$, și $ZnSO_4 \cdot 2H_2O$.

Sulfatul de zinc anhidru se obține prin încălzirea heptahidratului, în curent de aer, pînă la 300°C. La temperatură ridicată ($\sim$ 900°C) sulfatul de zinc se descompune în ZnO, SO_3, SO_2 și O_2.

S-au preparat o serie de sulfați bazici de zinc, dintre care mai bine cunoscut este $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$, ce se obține prin tratarea unei suspensii de ZnO cu cantitatea calculată, de acid sulfuric sau cu o soluție de sulfat de zinc. Se prezintă în cristale hexagonale, insolubile în apă. Din cercetările cu raze X s-a constatat că în acest sulfat bazic de zinc apa se leagă la fel ca în zeoliți.

Dintr-o soluție de $ZnSO_4$ în H_2SO_4 95% cristalizează $ZnSO_4 \cdot H_2SO_4$, sub formă de ace mătăsoase. Este, probabil, *sulfatul acid de zinc*.

Sulfatul de zinc formează cu sulfații altor metale săruri duble, de formulă $M_2^I SO_4 \cdot ZnSO_4 \cdot nH_2O$.

Sulfatul este cea mai importantă sare de zinc. Se întrebuințează la prepararea litoponului, la impregnarea lemnului, în băile de zincare, la prepararea diferitelor combinații ale zincului, etc.

Ditionitul sau hidrosulfitul de zinc, ZnS_2O_4, se formează din acțiunea dioxidului de sulf asupra unei suspensii apoase de pulbere de zinc, încălzită la circa 40°C. De obicei se utilizează soluția de ditionit de zinc ca agent de albire în industria hîrtiei, precum și în tehnica de vopsire cu coloranți de cuvă.

Dacă la o soluție de ZnS_2O_4 se adaugă formaldehidă, se formează *hidroximetan-sulfinatul de zinc* și *formaldehid-disulfit de zinc :*

$$2ZnS_2O_4 + 4CH_2O + 2H_2O \longrightarrow Zn(HOCH_2—SO_2)_2 + Zn(HSO_3 \cdot CH_2O)_2$$

Hidroximetan-sulfinatul de zinc este mult mai stabil decît ditionitul de zinc; se poate cristaliza, usca și redisolva. Se întrebuințează, ca și hidroximetan-sulfinatul de sodiu (rongalitul) în industria textilă ca agent reducător.

Azotatul de zinc, $Zn(NO_3)_2$, anhidru se poate obține lăsînd să acționeze N_2O_5 asupra oxidului de zinc într-un aparat închis. Este solubil în amoniac lichid și din soluție cristalizează diferiți amoniacați $Zn(NO_3)_2n \cdot NH_3$ ($n = 10$, 8, 6, 4).

Azotatul de zinc formează hidrați cu 9, 6, 4, 2 și 1 molecule de apă. Cel mai important este hexahidratul $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, care se separă prin evaporarea, la temperatura camerei, a soluțiilor apoase de oxid sau carbonat de zinc în acid azotic diluat. Se prezintă în cristale tetragonale, incolore, cu punctul de topire 36,1°C. Încălzit la 130°C formează un azotat bazic, iar peste 200°C se descompune în ZnO și NO_2.

Carbonatul de zinc, $ZnCO_3$, se poate prepara prin acțiunea dioxidului de carbon asupra unei suspensii apoase de hidroxid de zinc, proaspăt preparat, sau prin precipitarea ionilor Zn^{2+} din soluție apoasă cu o soluție de dicarbonat alcalin, saturată cu CO_2. Precipitatul de $ZnCO_3$ este alb, practic insolubil în apă ($P_S = 2{,}7 \cdot 10^{-8})^2$, dar este descompus treptat de apă, cu formare de carbonat bazic de zinc. Se dizolvă în acizi diluați cu degajare de CO_2. Prin încălzire începe să se descompună la 150°C cu eliminare de CO_2 și formare de ZnO.

Carbonații bazici de zinc se separă, sub formă de precipitate albe, amorfe, cînd se tratează soluțiile sărurilor de zinc cu o soluție de carbonat alcalin. Pe cale roentgenografică s-a identificat, alături de alți produși rezultați prin coroziunea tablei zincate, compusul $2\,ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Acesta apare și în natură ca mineral, numit *hidrozincit*. După *Feitknecht* se deosebesc trei carbonați bazici de zinc: $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ *(instabil)*; $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, format din cristale extrem de mici, și $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot nH_2O$ care se prezintă în cristale fine, aciculare.

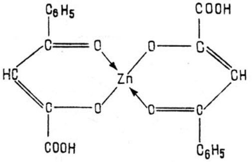
Acetatul de zinc, $Zn(CH_3COO)_2$. Prin evaporarea unei soluții apoase de ZnO în acid acetic se separă cristale monocline, strălucitoare, corespunzînd formulei $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Prin recristalizarea dihidratului din acid acetic se obține sarea anhidră. Aceasta se poate prepara și din acțiunea anhidridei acetice asupra $Zn(OH)_2$ uscat, la 138°C. Se prezintă în cristale prismatice hexagonale, cu punctul de topire 242,4°C. Prin încălzire la 200°C se descompune cu formare de acid acetic și de sare bazică. Acetatul de zinc anhidru este puțin solubil în apă la rece. În apă caldă se transformă treptat în dihidrat. Prin tratare cu apă și cu alcool absolut cristalizează monohidratul, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$.

10.1.5.8. **COMBINAȚII COMPLEXE**

În combinațiile complexe zincul este *tetra*- și *hexa*coordinat, mai rar *penta* coordinat. În compuși ca $Na[Zn(OH)_3]$, $Na[ZnCl_3]$ etc., care indică cifra de coordinație trei, Zn are în realitate o coordinare superioară, cum este de exemplu în cazul compusului $K(ZnF_3)$, cu o rețea de *tip perowshită*, în care cifra de coordinație este 6.

Deoarece orbitalii *d* sînt ocupați, atît la zinc cît și la congenerii săi, în complecșii tetracoordinați sînt implicați orbitalii hibrizi sp^3, ducînd la o structură tetraedrică. Structura tetraedrică a fost confirmată prin scindarea

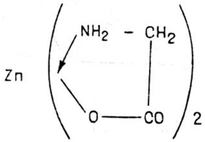
în antipozi optici, cu ajutorul brucinei, al complexului chelatic pe care zincul îl formează cu acidul benzoil-piruvic:



precum și prin determinarea structurii rețelei la compușii K_2 $[Zn(CN)_4]$; $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$; $[Zn(NH_3)_2]Br_2$, $Ba_2[ZnS_3]$ etc. Compusul $K_2[Zn(CN)_4]$ cristalizează în octaedrii bine formați, izomorfi cu $K_2[Cd(CN)_4]$ și $K_2[Hg(CN)_4]$.

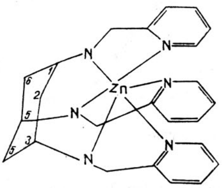
În compusul $(NH_4)_3[ZnCl_5]$, cristalizat în bipiramide ortorombice, Zn are aparent cifra de coordinație cinci. Din cercetări de difracție cu raze X s-a stabilit însă că este tot tetracoordinat; celula elementară este clădită din patru tetraedre $ZnCl_4$, cu distanța Zn $\longleftrightarrow$ Cl = 2,25 Å, iar ceilalți patru atomi de clor nu sînt coordinați la nici unul din atomii de Zn, ci fiecare este înconjurat octaedric de ioni NH_4^+, aflați la distanță de 3,41 Å. Legăturile Zn—Cl din grupele $ZnCl_4$ sînt covalente, iar celelalte legături sînt polare. Structura rețelei este redată mai bine de formula $(NH_4)_2[ZnCl_4] \cdot NH_4Cl$.

O excepție de la structura tetraedrică s-a găsit în compusul zincului cu ftalocianina, în care apare o coordinare *plan-pătrată*, din cauza structurii plane a ligandului. Tot structură plan-pătrată s-a găsit și în *bis (glicinil)-zinc*:

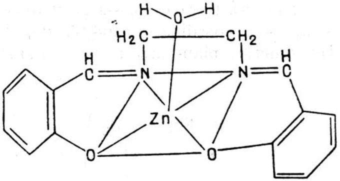


Complecșii hexacoordinați ai zincului prezintă o structură octaedrică (sp^3d^2), dovedită prin obținerea a numeroși compuși optic-activi, de tipul $[ZnL_3]X_2$, în care L = etilendiamina, propilendiamina, fenantrolina. Coordinarea octaedrică s-a pus în evidență și prin stabilirea structurii reticulare la compușii $[Zn(H_2O)_6]X_2$ ($X = ClO_4^-$, Br^-, SiF_6^{2-}); $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $K[ZnF_3]$ etc. Studiul cu raze X a picolinatului de zinc tetrahidratat a arătat că zincul se află într-o coordinare octaedrică, cu distanța Zn $\longleftrightarrow$ L = 1,15 Å, pe cînd în oxoacetatul de zinc, $Zn_4O(CH_3COO)_6$, în care zincul este tetracoordinat, distanța Zn $\leftrightarrow$ L = 1,97 Å.

O coordinare de prismă trigonală s-a găsit pentru prima oară la un metal din grupa a II-a în complexul zincului cu *cis*, *cis*-1, 3,5-*tri* (piridin-2-carboxaldimino) ciclohexan:



Compusul cu acetil-acetona, $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$, conține zinc pentacoordinat (sp^3d). Aranjarea celor cinci atomi de oxigen ce înconjoară atomul de zinc este intermediară între cea corespunzătoare unei bipiramide trigonale și unei piramide patratice, dar mai apropiată de aceasta din urmă. De altfel, un aspect al speciilor pentacoordinate este relativa ușurință cu care configurația de bipiramidă trigonală trece în prismă pătratică, de exemplu la o ușoară deformare a unghiurilor de legătură. Studiile cu raze X au pus în evidență configurația de piramidă pătratică și în *bis* (salicilaldehidetilendiamin)-zinc monohidratat:

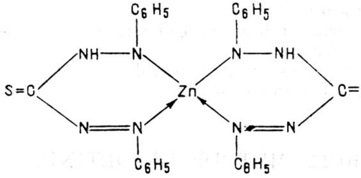


Ditiocarbamații de zinc formează cu aminele, în raport molar 1:1, complecși în care zincul este pentacoordinat. Tot pentacoordinat este și în complecșii pe care β-dicetonații de zinc îi formează cu bazele cu azot, în raport 1:1.

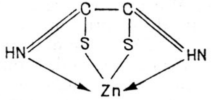
Recent s-a găsit că în complecși de formulă $ML_4(ClO_4)_2$, unde M = Zn, Cd iar L = 1,8-naftiridina, zincul este octacoordinat.

Tendința ionului Zn^{2+} de a forma combinații complexe este mai mică decît a ionilor Cu^{2+}, Ni^{2+} și Co^{2+}. În soluție sînt stabili complecșii cu NH_3, amine, OH^- și CN^-, precum și o serie de complecși interni. Dintre complecșii elementelor din grupa II B cu liganzi cu oxigen, cei mai stabili sînt cei ai zincului.

Mulți dintre complecșii chelatici ai zincului servesc în chimia analitică pentru recunoașterea zincului. Așa este, de exemplu, *ditizonatul de zinc*, de culoare roșie-purpurie, insolubil în apă:



sau *rubeanatul de zinc*, de culoare alb-gălbuie:



Complecșii zincului cu ditiocarbamații, precum și cu alți liganzi cu sulf, se întrebuințează ca acceleratori în vulcanizarea cauciucului.

10.2. CADMIUL

Istoric. Cadmiul a fost descoperit în 1817 de *Strohmeyer*, care a observat că, prin calcinarea unui carbonat de zinc farmaceutic, oxidul de zinc care rămîne are o culoare brună, fără a conține fier. Aproape în același timp, *Hermann* descoperă cadmiul într-un oxid de zinc, care, după dizolvare și tratare cu hidrogen sulfurat, constată că formează un precipitat galben. Denumirea de cadmiu provine de la cuvîntul *kadmeia* ce se dădea oxidului de zinc, cunoscut încă de grecii antici, și care deseori conține cadmiu.

10.2.1. STARE NATURALĂ

Cadmiul este mult mai puțin răspîndit în natură decît zincul. În litosferă se găsește în proporție de $5 \cdot 10^{-5}$ %. Apare ca un însoțitor aproape permanent al zincului, în minereurile acestuia, în special în blendă și în smithsonit. Conținutul în cadmiu al minereurilor de zinc variază între 0,02 și 2,5%. Se cunosc numai cinci minerale care conțin cadmiu drept component principal și care se întîlnesc foarte rar.

Greenockitul, CdS, cu 77% Cd, conține uneori indiu. Este întîlnit deseori, în asociație cu blenda sau cu wurtzitul cadmifer, în zona de oxidare a zăcămintelor de sulfuri. Nu a fost găsit pînă în prezent în concentrații însemnate ca să prezinte importanță practică. Greenockitul se prezintă în cristale hexagonale galben-portocalii.

Otawitul, un carbonat bazic de cadmiu, și *monteponitul*, CdO, apar și mai rar decît greenockitul.

Cadmiul a fost pus în evidență, pe cale spectrală, și în coroana solară. S-a găsit, de asemenea, și în meteoriți.

10.2.2. METODE DE OBȚINERE

Cerințele mereu crescînde de cadmiu au dus la găsirea a diferite metode de obținere a acestui metal. Minereurile care conțin cadmiu se amestecă cu NaCl, cărbune, sau cocs, și se încălzesc într-o mașină de sinterizare la circa 960°C, cînd are loc distilarea aproape totală a cadmiului, sub formă de $CdCl_2$. Pulberea rămasă după calcinare, împreună cu clorura de cadmiu, sînt digerate cu H_2SO_4, se filtrează pentru a îndepărta eventual sulfat de plumb prezent, iar soluția de sulfat de cadmiu se prelucrează așa cum se va arăta mai departe.

Cea mai mare cantitate de cadmiu se obține însă în metalurgia zincului. Prin prăjirea minereurilor de zinc, alături de ZnO, se formează CdO, provenit din prăjirea sulfurii sau a carbonatului de cadmiu. Principalele materii prime care servesc în obținerea cadmiului sînt: (1) pulberea de zinc care se adună în alonje la distilarea zincului (v. 10.1.2), rezultat prin reducerea cu cărbune a minereului prăjit; (2) fracțiunea de zinc care se colectează la partea superioară a coloanelor de rectificare, folosite la purificarea zincului brut; (3) reziduurile rămase la purificarea soluțiilor de sulfat de zinc din secțiile de electroliză și (4) reziduurile rămase la fabricarea litoponului. Acumularea cadmiului în primele două fracțiuni se explică prin faptul că oxidul de cadmiu se reduce mai ușor decît oxidul de zinc, iar cadmiul metalic este mai volatil decît zincul. Separarea cadmiului de zinc se face apoi prin distilări fracționate repetate.

Deoarece vaporii de cadmiu se condensează greu, în procesul de distilare au loc totdeauna pierderi însemnate de metal. Este mai recomandabil să se obțină cadmiul din materiile prime, menționate mai sus, prin metoda hidrometalurgică. Metoda constă în trecerea cadmiului și a celorlalte metale, prezente în materialul de prelucrat, în soluție, sub formă de sulfați, prin tratare cu acid sulfuric diluat. După îndepărtarea impurităților insolubile, se precipită cadmiul din soluția sulfurică cu ajutorul zincului ($Cd^{2+} + Zn \rightarrow Cd + Zn^{2+}$) sau pe cale electrolitică.

Pentru obținerea cadmiului din soluția sulfurică pe cale electrolitică, se întrebuințează catozi de aluminiu și anozi de plumb acoperiți cu dioxid de mangan. Cadmiul se poate separa ușor de zinc deoarece are un potențial de descărcare (0,402 V), mult mai mic decît al zincului (0,762 V). Un inconvenient al metodei electrolitice este tendința cadmiului de a se separa din soluție în stare spongioasă. Se poate remedia acest neajuns prin adăugarea anumitor ingrediente coloidale (gelatină, clei) în baie de electroliză. Metoda

electrolitică servește și pentru rafinarea cadmiului, obținut prin celelalte metode. Cadmiul rezultat are o puritate de 99,4—99,5%. Pentru a obține cadmiu cu un grad de puritate și mai mare (99,998%), acesta este supus unei sublimări în vid sau în curent de hidrogen.

10.2.3. PROPRIETĂȚI

1. **Proprietăți fizice.** Cadmiul este un metal alb-albăstrui, strălucitor, care-și pierde repede luciul la aer, acoperindu-se cu un strat aderent de oxid. Spre deosebire de zinc, este maleabil și ductil chiar și la temperatura ordinară. Este mai dur decît staniul, dar mai puțin dur decît zincul. Duritatea cadmiului crește mult prin aliere cu zincul. Cadmiul topește ușor (320°,9C) și fierbe la o temperatură relativ coborîtă (767°C). În vid sublimează la 164°C. Conductibilitatea electrică a cadmiului la 18°C este 21,5% din cea a argintului.

2. **Proprietăți chimice.** Din punct de vedere al comportării chimice cadmiul se aseamănă mult cu zincul. Încălzit în aer, arde cu o flacără roșie, formînd un fum brun de oxid de cadmiu. Se combină la cald cu sulful, seleniul, telurul, halogenii, fosforul, arsenul, pentru a da combinațiile corespunzătoare. Nu se combină direct cu hidrogenul și nici cu azotul.

Cadmiul nu reacționează cu apa la rece și nici la 100°C, dar la temperatură ridicată reacționează energic cu vaporii de apă, cu formare de oxid de cadmiu și degajare de hidrogen.

În seria tensiunilor electrochimice cadmiul este plasat înaintea hidrogenului, dar după zinc; în consecință se dizolvă ușor în acizi diluați neoxidanți cu degajare de hidrogen și este scos din soluțiile sărurilor sale de către zinc:

$$Cd + H_2SO_4 \longrightarrow CdSO_4 + H_2$$

$$CdSO_4 + Zn \longrightarrow Cd + ZnSO_4$$

Acizii oxidanți îl dizolvă fără degajare de hidrogen, de exemplu dizolvarea în acid azotic diluat fierbinte are loc după ecuația:

$$3Cd + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cd(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

3. **Proprietăți fiziologice.** Cadmiul este toxic pentru organismul uman și animal; intoxicarea se poate produce atît prin inhalarea vaporilor de cadmiu, a pulberilor de cadmiu sau oxid de cadmiu, cît și prin ingerarea produșilor de cadmiu. Din această cauză, în întreprinderile în care se lucrează cu cadmiu trebuiesc luate severe măsuri de protecție. La rece, cadmiul și compușii săi, pot fi manipulați fără pericol de intoxicare.

10.2.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Cadmiul, ca și zincul, se folosește pentru acoperiri protectoare a fierului și a oțelului. Operația de cadmiere se execută prin aceleași metode ca și zincarea; de cele mai multe ori se face pe cale electrolitică dintr-o soluție de cianură sau prin pulverizarea metalului topit, în care caz trebuie să se țină seama de acțiunea puternic toxică a cadmiului. Cantități importante de cadmiu consumă industria electrotehnică ca și a acumulatoarelor alcaline. În tehnica nucleară se întrebuințează cadmiul pentru absorbția neutronilor.

Cadmiul este un component al multor aliaje, cu largi aplicații în tehnică. Aliajele de cadmiu și staniu servesc drept aliaje de lipit, la sudarea conductorilor electrici. Aliajul cu 40% Cd și 60% Zn se poate folosi pentru lipirea aluminiului. Cadmiul intră drept component principal al aliajelor cu cele mai scăzute puncte de topire, care servesc la confecționarea dispozitivelor de siguranță pentru rezervoarele cu amestecuri explozive, la autoclave, etc. Cadmiul se mai întrebuințează ca adaus la aliajele de lagăre, la aliajele întrebuințate în tipografie și ca adaus în babbitele pe bază de plumb. Servește la obținerea aliajelor de antifricțiune: Cd-Ni (1—1,5% Ni) și Cd-Ag-Cu (0,5—1% Ag; 0,4—0,75% Cu), folosite la turnarea cuzineților. Adausul unei mici cantități de cadmiu (0,9—1,2%) la cupru, îi mărește rezistența mecanică fără să-i scadă prea mult conductibilitatea electrică și din această cauză aliajele de cupru cu un mic conținut de cadmiu se întrebuințează la fabricarea cablurilor electrice, pentru tramvaie, troleibuse, legături telefonice, etc., care trebuie să reziste la frecare, încovoiere și întindere. Aliajele Ag-Cd sînt întrebuințate în industria bijuteriilor. Amalgamul de cadmiu se folosește în plombele dentare și drept catod în *elementul Weston*.

10.2.5. COMBINAȚIILE CADMIULUI

Combinațiile cadmiului prezintă multe analogii cu combinațiile corespunzătoare ale zincului. Unele deosebiri de proprietăți trebuiesc corelate cu creșterea razei ionice de la Zn^{2+} la Cd^{2+}, ceea ce determină ca acțiunea polarizantă a ionului Cd^{2+} să fie mai mică ca cea a ionului Zn^{2+}. Astfel, pe cînd $Zn(OH)_2$ are un caracter amfoter, $Cd(OH)_2$ are un caracter bazic pronunțat și numai în anumite condiții s-au putut obține cadmiați. Sărurile de cadmiu hidrolizează mai puțin decît cele corespunzătoare de zinc. Marea solubilitate a halogenurilor de zinc în apă se explică prin afinitatea ionului Zn^{2+} (cu rază ionică mică) pentru moleculele de apă, cu care formează acvocomplecși:

$$ZnCl_2 + 6H_2O \longrightarrow [Zn(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$$

Solubilitatea halogenurilor de cadmiu în apă se explică prin formare de autocomplecși:

$$2CdX_2 \rightleftharpoons [CdX_3]^- + (CdX)^+$$

$$3CdX_2 \rightleftharpoons 2[CdX_3]^- + Cd^{2+} \qquad (X = Cl,\ Br,\ J)$$

$$2CdX_2 \rightleftharpoons [CdX_4]^2 + Cd^{2+}$$

Halogenurile de cadmiu prezintă în soluție o conductibilitate electrică mică, din cauza formării de autocomplecși și din cauză că sărurile de cadmiu sînt puțin disociate, nefiind compuși pur ionici. Halogenurile de cadmiu, ca și cele de zinc, se dizolvă în soluțiile ce conțin un exces de ioni de halogenură, cu formare de complecși, de formulă generală $M^I[CdX_3]$; $M_2^I[CdX_4]$; $M_4^I[CdX_6]$ și uneori $M_3^I[CdX_5]$. Pe cînd stabilitatea halogenocomplecșilor de zinc variază, cum s-a arătat în ordinea Cl > Br > I, în cazul halogenocomplecșilor de cadmiu, ca și a celor de mercur, stabilitatea variază în sens invers I > Br > Cl.

Volumul mai mare al ionului Cd^{2+} determină, în unele cazuri, deosebiri în structura rețelei cristaline; ZnO cristalizează în rețea tip wurtzită, cu numărul de coordinație 4, pe cînd CdO adoptă o rețea octaedrică tip NaCl, cu cifra de coordinație 6.

10.2.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Hidrura de cadmiu, CdH_2, se poate obține la —70°C, dacă se adaugă o soluție de CdI_2 în tetrahidrofuran la o soluție eterică de alanat de litiu:

$$CdI_2 + 2LiAlH_4 \longrightarrow CdH_2 + 2AlH_3 + 2LiI$$

Se mai poate obține în interacția dintre $(CH)_3)_2Cd$ și $LiAlH_4$ în eter anhidru, la —80°C. Este o substanță albă, extrem de instabilă, se descompune la —20°C în elemente.

Monohidrura de cadmiu, CdH, se cunoaște numai în fază gazoasă și a fost identificată numai pe cale spectrală. Monohidrura este probabil un produs intermediar în descompunerea hidrurii CdH_2, fotosensibilizată cu cadmiu. Spectrul caracteristic de benzi al acestui compus s-a identificat în arcul realizat între electrozi de cadmiu, în atmosferă de hidrogen.

10.2.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Oxidul de cadmiu, CdO, se obține, sub forma unei pulberi de culoare brună, prin arderea cadmiului în aer, prin descompunerea termică a carbonatului, a azotatului sau a hidroxidului de cadmiu. Prin calcinare puternică în oxigen, se transformă în cristale cubice, de culoare roșie închisă. Oxidul de cadmiu se întîlnește și în natură, sub formă de mici cristale octaedrice, negre strălucitoare. Culoarea oxidului de cadmiu variază în funcție de mărimea particulelor, și poate fi galbenă, galbenă-portocalie, portocalie, brună sau neagră. Prin încălzire își schimbă reversibil culoarea de la portocaliu la brun

închis. La 700°C oxidul de cadmiu începe să sublimeze, fără să topească, iar peste 900°C se descompune în elemente. Este uşor descompus de agenţii reducători (H_2, C, CO) la cald.

Oxidul de cadmiu este insolubil în apă. Se dizolvă uşor în acizi cu formare de săruri şi în soluţii de amoniac cu formarea hidroxidului de tetramminocadmiu $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$. Oxidul de cadmiu cristalizat, de culoare brună, sub acţiunea unei soluţii de NaOH 30% trece în cadmiat, pe cînd CdO negru nu este atacat. Soluţia de CdO în KOH conţine cu siguranţă cadmiat, dar nu s-a putut izola un cadmiat de potasiu.

Hidroxidul de cadmiu, $Cd(OH)_2$, se obţine, sub forma unui precipitat alb din acţiunea unei soluţii de hidroxid alcalin asupra unei soluţii de sulfat sau de azotat de cadmiu. Precipitarea hidroxidului de cadmiu începe la $pH = 7,8$ şi este completă la un pH mai ridicat. O soluţie de $CdCl_2$ formează cu hidroxidul de sodiu Cd(OH)Cl şi $Cd(OH)_2$.

Hidroxidul de cadmiu cristalizează într-o reţea stratificată, la fel cu CdI_2 (v. fig. 10.3). Alături de această modificaţie stabilă, se mai cunoaşte o *modificaţie* α, instabilă, numită şi *hidroxid de cadmiu activ*, care are distanţa între atomi ceva mai mică decît în forma stabilă. *Modificaţia* α se formează prin precipitarea rapidă a unei soluţii de azotat de cadmiu cu o soluţie de hidroxid alcalin, în prezenţa glucozei, care are o acţiune stabilizatoare asupra modificaţiei α. Produsul de solubilitate al modificaţiei stabile este $6,4 \cdot 10^{-11}$ la 25°C, iar cel al *modificaţiei* α este $1,66 \cdot 10^{-14}$.

Hidroxidul de cadmiu este o bază de tărie mijlocie după unii cercetători *(A. Nicol)*, după alţii, posedă un caracter amfoter *(W. Kemula)*. Prin încălzire la 120—140°C a unui amestec de $Cd(OH)_2$ sau CdO cu o soluţie de NaOH 15 pînă la 17n s-au obţinut ace de $Na_2[Cd(OH)_4]$, dovedind un caracter acid al hidroxidului de cadmiu, care este însă mult mai slab decît al hidroxidului de zinc. S-a obţinut şi hidroxocadmiaţi ai metalelor alcalino-pămîntoase: $Sr_2[Cd(OH)_6]$, $Ba_2[Cd(OH)_6]$. Hidroxidul de cadmiu se dizolvă în soluţii de hidroxid de amoniu sau de săruri de amoniu cu formare de combinaţii complexe.

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH \longrightarrow [Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4Cl \longrightarrow ([Cd(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl + 2H_2O$$

10.2.5.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Monocalcogenurile de cadmiu prezintă mai multe modificaţii alotropice; formele stabile ale sulfurii şi seleniurii de cadmiu sînt de tipul wurtzitei, iar forma stabilă a telururii de cadmiu este de tip blendă. În toate monocalcogenurile Cd^{2+} are o coordinare tetraedrică, dar este suficientă o presiune de 20 kbari pentru ca să se transforme în compuşi cu o reţea de tip NaCl, cu o coordinare octaedrică. Pentru CdTe s-a obţinut şi o a treia modificaţie, stabilă peste 100 kbari, izostructurală cu staniul alb. Toate au proprietăţi semiconductoare.

Sulfura de cadmiu, CdS, se poate obţine prin încălzirea cadmiului sau a oxidului de cadmiu cu sulf. În mod obişnuit se prepară din acţiunea hidro-

genului sulfurat, a sulfurii de sodiu sau a sulfurii de amoniu asupra unei soluții de sulfat de cadmiu. În mediu acetic se obține CdS de culoare galbenă, iar în mediu amoniacal CdS de culoare roșie.

Sulfura de cadmiu, calcinată în atmosfera de vapori de sulf, între 700 și 800°C, formează cristale hexagonale (α—CdS), cu structură de tip wurtzită, cu distanța Cd $\longleftrightarrow$ S = 2,52 Å. Această structură o prezintă și mineralul greenockit. Sulfura de cadmiu, precipitată din soluție apoasă de $CdSO_4$, sau din soluție acidă fierbinte de $Cd(NO_3)_2$, cu H_2S și uscată la 70°C, este cubică (β—CdS), cu structura blendei, avînd aceeași distanță Cd $\longleftrightarrow$ S ca și în α—CdS. Forma hexagonală este stabilă de la temperatura camerei. La temperatură joasă este stabilă modificația cubică. Modificația hexagonală este un fotoconductor, întrebuințat în celulele fotoelectrice. Modificația cubică nu prezintă această proprietate. Cristalele de sulfură de cadmiu pură prezintă prin iradiere cu lumină albă o fluorescență, situată la limita roșie a spectrului vizibil. Un amestec de CdS și ZnS prin iradiere cu raze ultraviolete prezintă o luminiscență roșie-portocalie.

Sulfura de cadmiu este stabilă pînă la 444°C, peste această temperatură începe să se descompună în elemente. În atmosferă de hidrogen topește la 1750°C. Este insolubilă în apă și în aczi diluați dar se dizolvă la cald în acid azotic și sulfuric. Are mare tendință de a trece în stare coloidală, chiar prin simplă spălare repetată cu apă a precipitatului de CdS.

Sulfura este cel mai important compus al cadmiului. Se întrebuințează ca pigment (galbenul de cadmiu) în vopselele de ulei, la colorarea săpunurilor, a glazurilor ceramice, a sticlei, a materiilor plastice etc. *Cadmoponul* sau *litoponul* de cadmiu este de amestec de CdS și $BaSO_4$, întrebuințat de asemenea ca pigment. Sulfura de cadmiu, amestecată de obicei cu ZnS, se întrebuințează ca pigment luminiscent pentru a produce o fluorescență sau o fosforescență galbenă sau roșie. Așa numitul roșu de cadmiu este un pigment ce conține CdS și 10—50% CdSe.

Sulfura acidă de cadmiu, $Cd(SH)_2$, de culoare albă, se obține din R_2Cd ($R = CH_3$, C_2H_5, etc.) cu H_2S în mediu de propan lichid, sub —120°C. Peste —40°C se transformă, la presiunea normală, în CdS și H_2S.

Seleniura de cadmiu, CdSe, se poate obține prin încălzirea unui amestec de cadmiu și seleniu. Combinarea are loc cu incandescență. Se poate prepara și dintr-o soluție apoasă de $CdSO_4$ cu o soluție apoasă de selenosulfat de sodiu, Na_2SSeO_3, în prezență de NH_3. Seleniura de cadmiu precipitată la întuneric este de culoare galbenă-deschisă, iar la lumina zilei se colorează repede în roșu. Este dimorfă; cele două modificații α—CdSe (tip wurtzită) și β—CdSe (tip blendă) prezintă proprietăți similare cu ale sulfurilor respective. Distanța Cd $\longleftrightarrow$ Se este 2,62 Å. Seleniura de cadmiu se întrebuințează ca pigment roșu, ca redresor și în celulele fotoelectrice.

Telurura de cadmiu, CdTe, se formează prin încălzirea unui amestec de cadmiu și telur. Este de culoare neagră. Din acțiunea hidrogenului telurat asupra vaporilor de cadmiu se formează monocristale de CdTe, cu o mare fotoconductibilitate, dar care nu prezintă fosforescență. Din acțiunea Na_2Te asupra unei soluții acetice de acetat de cadmiu precipită CdTe de culoare brună, care, după uscare, devine neagră.

Telurura de cadmiu formează o rețea atomică cu legături nepolare. Modificația stabilă la temperatura obișnuită este cubică, cu structură tip blendă, avînd distanța Cd ⟷ Te = 2,799 Å (calculată este 2,787 Å).

Ca și în cazul zincului, la presiuni ridicate s-a putut obține CdS_2 și $CdSe_2$ cu structuri de tipul piritei și care, de asemenea, prezintă proprietăți semiconductoare.

10.2.5.4. **COMPUȘI CU ELEMENTE DIN GRUPA V A**

Azotura de cadmiu, Cd_3N_2, se formează: din acțiunea azotului atomic asupra unui amalgam de cadmiu (1% Cd); prin descompunerea termică a azidei, iar în mod obișnuit se prepară prin încălzirea în vid, la 180°C, a amidurii de cadmiu. Este o pulbere fină, de culoare neagră, care se descompune imediat în aer, cu formare de CdO. Este foarte sensibilă la umezeală, la acțiunea acizilor și bazelor. Azotura de cadmiu are o structură cubică, izomorfă cu Zn_3N_2 și anti-izomorfă cu Mn_2O_3. O structură se spune că este *anti*-izomorfă alteia cînd are acelaș aranjament geometric al ionilor, însă pozițiile ionilor pozitivi și negativi sînt inversate între ele.

Amidura de cadmiu, $Cd(NH_2)_2$, rezultă, sub forma unui produs alb, amorf, în interacția dintre tiocianatul de cadmiu și amidura de potasiu, dizolvate în amoniac lichid. Prin încălzire, amidura începe să se descompună la 120°C și se formează, alături de Cd_3N_2, cadmiu metalic. Nu s-a observat formarea unei imide.

Fosfura de cadmiu, Cd_3P_2, se obține, în stare de monocristale, la trecerea unui amestec de vapori de fosfor și azot, sau fosfor și hidrogen, peste cadmiu de înaltă puritate. Formează cristale aciculare sau plăcuțe tetragonale, de culoare cenușie, cu aspect metalic. Topește la circa 700°C, cînd are loc și o sensibilă sublimare. Prezintă o conductibilitate electrică de tip *n*. Este atacată încet de acizi la rece, mai repede la cald, cu degajare de PH_3.

Fosfura de cadmiu, CdP_2, rezultă ca produs secundar în reacția de formare a compusului Cd_3P_2. Aceasta se mai poate prepara și din acțiunea unui exces de fosfor asupra fosfurii Cd_3P_2. Se prezintă în cristale tetragonale, transparente, de culoare galbenă-portocalie pînă la roșu închis.

10.2.5.5. **COMPUȘI CU CARBONUL**

Cadmiul nu se combină direct cu carbonul. Prin trecerea acetilenei uscate peste pilitură de cadmiu se formează acetilura CdC_2, puternic impurificată cu cărbune. Carburi, de compoziții nedefinite, se formează, în mici cantități, la trecerea acetilenei printr-o soluție de CdI_2 în alcool 96%, în prezență de hidroxid de sodiu solid.

Legătura Cd—C se întîlnește și în compușii organo-metalici ai cadmiului, de formulă generală R_2Cd, unde R este un radical alchil sau aril. Compuși micști, de tipul R—Cd—X, nu s-au putut izola, așa cum s-au izolat în cazul

zincului. Pentru obţinerea compuşilor R_2Cd singura metodă satisfăcătoare constă în interacţia dintre o halogenură anhidră de cadmiu şi RLi sau RMgX:

$$CdCl_2 + 2RLi \longrightarrow R_2Cd + 2LiCl$$

$$CdBr_2 + 2RMgBr \longrightarrow R_2Cd + 2MgBr_2$$

Dialchilderivaţii cadmiului sînt lichide nepolare, mai puţin sensibili la oxidare decît compuşii corespunzători ai zincului, dar mai puţin termostabili. Compusul $(C_6H_5)_2Cd$ se prezintă în cristale incolore cu punctul de topire 174°C. Cu un exces de fenil-litiu formează complexul $Li[Cd(C_6H_5)_3]$.

10.2.5.6. HALOGENURI ŞI PSEUDOHALOGENURI

Halogenurile de cadmiu sînt substanţe solide, cristalizate, incolore, solubile în apă, cu excepţia fluorurii de cadmiu care este greu solubilă. Unele proprietăţi ale halogenurilor de cadmiu sînt trecute în tabelul 10.3. Caracterul ionic al legăturii Cd-X scade în sensul F > Cl > Br > I. Halogenurile de cadmiu, cu excepţia iodurii, care nu se cunoaşte decît în stare anhidră, formează cu apa hidraţi. Toate se caracterizează prin uşurinţa de a forma halogenuri bazice, de formulă generală $mCdX_2 \cdot nCd(OH)_2$, insolubile în apă şi care apar, deobicei, ca produşi intermediari în procesul de precipitare al soluţiilor de halogenuri de cadmiu cu hidroxizi alcalini. Halogenurile de cadmiu dau compuşi de adiţie atît cu amoniacul cît şi cu diverse baze organice. Cu ionii de halogenură formează halogenocadmiaţi, care pot fi simpli sau micşti, de formulă generală $[CdX_3]^-$, $[CdX_4]^{2-}$, $[CdX_6]^{4-}$, $[CdX_2Y]^-$, $[CdX_2Y_2]^{2-}$, unde X, Y = F, Cl, Br, I.

Tabelul 10.3

Cîteva proprietăţi ale halogenurilor de cadmiu

Halogenura	ΔH° în kcal/mol	P.t. °C	P.f. °C	Solubilitatea în moli/l, la 20°C	Structura cristalină
CdF_2	−162,49	1110	1747	0,3 (la 25°C)	tip fluorină
$CdCl_2$	−93	868	980	7,7	reţele stratificate, în care anionii au
$CdBr_2$	−75,15	568	863	4,2	o împachetare compactă, cu Cd în
CdI_2	−48,92	387	sublimează	2,3	golurile octaedrice

Pseudohalogenurile de cadmiu, ca şi halogenurile, sînt substanţe cristalizate, incolore, dar spre deosebire de acestea sînt greu solubile în apă. Prezintă o mare tendinţă de a forma cu ionii de pseudohalogenuri combinaţii complexe.

Fluorura de cadmiu, CdF_2, se obţine prin acţiunea fluorului asupra cadmiului sau a unor compuşi ai cadmiului (CdO, CdS, $CdCl_2$):

$$Cd + F_2 \longrightarrow CdF_2$$

$$CdO + F_2 \longrightarrow CdF_2 + 1/2\ O_2$$

Se mai poate prepara și prin evaporarea la sec a unei soluții de cadmiu sau de carbonat de cadmiu în acid fluorhidric apos:

$$Cd + 2HF \longrightarrow CdF_2 + H_2$$

$$CdCO_3 + 2HF \longrightarrow CdF_2 + CO_2 + H_2O$$

Fluorura de cadmiu se prezintă în cristale cubice, cu rețea de tip fluorină.

Dacă se amestecă o soluție foarte concentrată de $Cd(NO_3)_2$ cu o soluție de NH_4F, la temperatura camerei, se formează cristale aciculare, albe strălucitoare, corespunzînd dihidratului $CdF_2 \cdot 2H_2O$. Acesta pierde încet apa prin păstrare în aer.

Fluorura de cadmiu hidrolizează cu apa la temperatură ridicată și se transformă în CdO. În reacție incompletă cu NaOH se formează hidroxofluoruri: Cd(OH)F și $CdF_2 \cdot nCd(OH)_2$, unde $n = 2, 4, 6, 9$.

Clorura de cadmiu, $CdCl_2$, se formează: prin arderea metalului în curent de clor; prin acțiunea acidului clorhidric asupra cadmiului la 450°C; prin dizolvarea cadmiului într-un exces de soluție apoasă de cacid clorhidric; prin evaporarea unei soluții de CdO, $CdCO_3$ sau $Cd(OH)_2$ în HCl.

În stare de vapori molecula $CdCl_2$ este liniară, cu distanța $Cd \longleftrightarrow Cl = 2{,}235$ Å. Clorura de cadmiu formează cristale romboedrice, cu o rețea stratificată, în care două straturi de ioni de clor, cu împachetare cubică compactă, alternează cu un strat de ioni de cadmiu ce ocupă jumătate din golurile octaedrice. Fiecare ion Cd^{2+} este înconjurat de 6 ioni Cl^- și fiecare ion Cl^- este înconjurat de 3 ioni Cd^{2+}. Straturile sînt similar clădite ca în CdI_2 (fig. 10.3). În cadrul aceluiași strat există legături ionice și covalente, iar între straturile duble învecinate de ioni Cl^- există *legături van der Waals*.

Studiul sistemului $CdCl_2-H_2O$ a pus în evidență formarea următorilor hidrați: $CdCl_2 \cdot 4\ H_2O$; $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$ și $CdCl_2 \cdot H_2O$. Existența unui dihidrat nu a fost confirmată. Se cunoaște un mare număr de cloruri bazice, dintre care menționăm: Cd(OH)Cl, cu o structută hexagonală stratificată și $3CdCl_2 \cdot 5Cd(OH)_2$. Clorura de cadmiu formează numeroși produși de adiție. Cu NH_3 gazos se obțin amoniacați, $CdCl_2 \cdot nNH_3$ ($n = 10; 6; 4; 2; 1$). Compuși similari formează și cu bazele organice.

Clorura de cadmiu (I), Cd_2Cl_2. Dacă se dizolvă cadmiu în $CdCl_2$ topită se obține un produs de culoare roșie închisă, aproape neagră. Culoarea intensă este datorită, probabil, existenței cadmiului în două stări de oxidare, Cd(I) și Cd(II). Dacă la topitura $Cd + CdCl_2$ se adaugă $AlCl_3$, apare o culoare mult mai puțin intensă, verde gălbuie. Se poate izola compusul solid $CdAlCl_4$, de culoare galbenă, care, fiind diamagnetic, trebuie formulat $Cd_2[AlCl_4]_2$. Spectrul *Raman* a stabilit definitiv prezența în topitură a ionului Cd_2^{2+}, analog ionului Hg_2^{2+}. Legătura Cd—Cd este însă mult mai slabă decît legătura Hg—Hg. Spectrele RES au pus în evidență Cd_2^{2+} și în soluțiile ce conțin Cd^{2+}, iradiate cu raze γ (*Eachus, R. S.* și colab., 1969, 1970). Cadmiul monovalent este un agent reducător energic.

Bromura de cadmiu, $CdBr_2$, se formează prin încălzirea cadmiului la 450°C în vapori de brom, din acțiunea apei de brom asupra metalului, sau prin evaporarea unei soluții de CdO ori $CdCO_3$ în acid bromhidric. Se mai poate obține prin deshidratarea la 200°C a tetrahidratului $CdBr_2 \cdot 4\ H_2O$.

În stare de vapori este formată din molecule liniare, cu distanța $Cd \longleftrightarrow Br = 2{,}39$ Å; cu 8,8% mai mică decît suma razelor covalente (după Pauling). Bromura de cadmiu solidă este polimorfă; formează patru modificații dintre care, cele notate cu I, II, III sînt hexagonale, de tipul CdI_2, iar modificația IV este romboedrică.

Dintr-o soluție apoasă, suprasaturată cu $CdBr_2$, se separă sub 36°C *tetrahidratul* diamagnetic, $CdBr_2 \cdot 4\ H_2O$.

Într-un tub *Geissler*, ce conține $CdBr_2$, se obține la temperatură ridicată un spectru de benzi, cuprins între 3250 și 3100 Å, care se atribuie bromurei de cadmiu (I). Dacă în loc de $CdBr_2$ se află CdI_2, se obține un spectru caracteristic moleculei Cd_2I_2.

Iodura de cadmiu, CdI_2, se poate prepara, pe cale uscată sau în prezența apei, prin combinarea directă a elementelor, sau din acțiunea acidului iodhidric asupra metalului, a oxidului ori a carbonatului de cadmiu. Prin evaporarea la sec, în curent de HI, a unei soluții de $CdCO_3$ în exces de acid iodhidric, se obține CdI_2 în stare pură.

Prin metoda difracției electronice, s-a stabilit că la 400°C molecula CdI_2 este liniară și simetrică, cu distanța $Cd \longleftrightarrow I = 2{,}56$ Å. În stare cristalizată formează o rețea stratificată, similară clorurii de cadmiu, cu deosebirea că ionii de halogen prezintă aici o împachetare hexagonal-compactă (fig. 10.3). Ionii Cd^{2+} ocupă, ca și în $CdCl_2$, jumătate din golurile octaedrice. O caracteristică a structurii $CdX_2(X = Cl^-, I^-)$ este înconjurarea asimetrică a ionilor X^-, care au vecini metalici numai de o parte, iar de cealaltă parte au numai vecini similari, ioni X^-.

Iodura de cadmiu este solubilă în apă și în anumiți solvenți organici (alcool, eter, acetonă etc.). Cifra de transport anormală a cadmiului în soluție de CdI^2 a fost observată de *Hittorf* (1859) și atribuită echilibrului:

$$2CdI_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + (CdI_4)^{2-}$$

Tendința iodurii de cadmiu de autocomplexare este mai mare decît a celorlalte halogenuri de cadmiu.

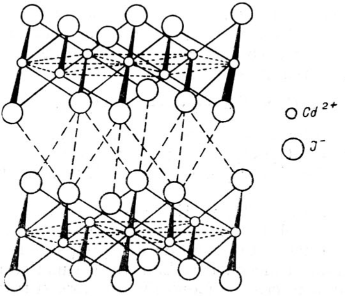


Fig. 10.3. Rețeaua stratificată a iodurii de cadmiu.

Cianura de cadmiu, $Cd(CN)_2$, precipită prin adăugarea unei soluții de cianură de potasiu la o soluție de sare de cadmiu. În stare pură se poate prepara prin tratarea unei soluții saturate de acetat de cadmiu în alcool etilic absolut cu o soluție de acid cianhidric.

Se prezintă ca o pulbere albă sau ca mici cristale octaedrice incolore. În rețeaua cristalină ionii Cd^{2+} au o aranjare cubică centrată intern, fiecare fiind înconjurat de patru ioni CN^-, dispuși tetraedric.

Cianura de cadmiu este puțin solubilă în apă ($1,5 \cdot 10^{-3}$ moli/l la 18°C). Se dizolvă într-un mare exces de soluție amoniacală, și în soluții de cianuri alcaline, de îndată ce raportul CN^-/Cd^{2+} al mediului este mai mare de 3,5. Se formează ionii complecși $[Cd(CN)_3]^-$ și $[Cd(CN)_4]^{2-}$. O soluție apoasă de $Na_2[Cd(CN)_4]$ este descompusă de o soluție de amoniac, după schema:

$$Na_2[Cd(CN)_4] + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4](CN)_2 + 2NaCN$$

Tiocianatul de cadmiu, $Cd(SCN)_2$, se poate obține prin amestecarea unei soluții alcoolice de $Cd(NO_3)_2$ cu o soluție de KSCN (*G. Spacu* și *P. Voichescu*), sau prin adăugarea unei soluții de sare de cadmiu la o soluție apoasă de $Ba(SCN)_2$.

Tiocianatul de cadmiu formează mici cristale incolore, strălucitoare. Solubilitatea în apă, la 18°C, este $2,5 \cdot 10^{-5}$ moli/l. În soluție apoasă este complet disociat în ioni. În soluții de tiocianați alcalini se dizolvă cu formare de tiocianatocadmiați. S-au izolat săruri care conțin următorii anioni complecși: $[Cd(SCN)_3]^-$, $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ și $[Cd(SCN)_6]^{4-}$.

Azida de cadmiu, $Cd(N_3)_2$, se obține prin amestecarea, în raport stoechiometric, a unei soluții de $Cd(NO_3)_2$ cu o soluție de NaN_3. Se prezintă în cristale romboedrice, de culoare alb-gălbuie. Este extrem de explozivă. Cu amoniacul, etilendiamina și cu piridina formează compuși de adiție.

10.2.5.7. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Sulfatul de cadmiu, $CdSO_4$ se poate obține, în stare anhidră, în interacția în vid dintre oxidul sau o sare de cadmiu (halogenură, azotat sau carbonat) și sulfatul de dimetil. Din acțiunea dioxidului de sulf asupra sulfurii de cadmiu are loc oxidarea la sulfat:

$$CdS + 2SO_2 \longrightarrow CdSO_4 + 2S$$

Sulfatul de cadmiu anhidru se mai poate obține și prin deshidratarea la cald a monohidratului $CdSO_4 \cdot H_2O$. Se prezintă în prisme rombice, incolore, solubile în apă (76,29g% g H_2O, la 18°C). Căldura de dizolvare este 10,69 kcal/mol.

Prin dizolvarea cadmiului în H_2SO_4 concentrat, la 200—250°C, și recristalizări repetate, se obține hidratul $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$. Același hidrat se obține dacă se dizolvă CdO, $CdCO_3$ sau CdS în H_2SO_4 și se lasă soluția să cristalizeze, ori se precipită cu alcool. Este hidratul cel mai stabil la temperatura obișnuită. Se prezintă în cristale monocline incolore și transparente, cu densitatea 3,084 g/cm³. Are căldura de dizolvare 2,54 kcal/mol.

Dacă se încălzeşte $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ la 80°C, în aer uscat, se formează *monohidratul*, $CdSO_4,H_2O$, care este metastabil la temperatura camerei. La 74,5°C suferă o transformare polimorfă. Natura acestei transformări nu este încă cunoscută; nu este exclus ca sub 74,5°C să existe *trimerul* $(CdSO_4 \cdot H_2O)_3$, care trece apoi în compusul *monomer* $CdSO_4 \cdot H_2O$. Căldura de dizolvare a monohidratului este 6,05 kcal/mol.

Din acţiunea soluţiilor de hidroxid de sodiu asupra soluţiilor de sulfat de cadmiu se pot obţine, în funcţie de concentraţie, de temperatură şi condiţiile de precipitare, diferiţi sulfaţi bazici de cadmiu: $CdSO_4 \cdot nCd(OH)_2$ ($n = 1; 2; 3$); $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1; 3$) şi $CdSO_4 \cdot 3,5Cd(OH)_2$.

Prin trecerea amoniacului gazos peste $CdSO_4$ anhidru se formează hexammina $[Cd(NH_3)_6]SO_4$. Din soluţie amoniacală apoasă, sulfatul de cadmiu cristalizează sub forma compusului $[Cd(OH_2)_2(NH_3)_4]SO_4$.

Sulfatul de cadmiu formează cu sulfaţii metalelor alcaline sulfaţi dubli. În sistemul $CdSO_4-K_2SO_4-H_2O$ se formează între 0° şi 99°C următoarele săruri duble: $K_2SO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 1,5H_2O$; $K_2SO_4 \cdot CdSO_4 \cdot 4H_2O$; $K_2SO_4 \cdot 3CdSO_4 \cdot 2H_2O$; $K_2SO_4 \cdot 3CdSO_4 \cdot 5H_2O$; $2K_2SO_4 \cdot 3CdSO_4 \cdot H_2O$.

Sulfatul de cadmiu este, după CdS şi CdO, cel mai important compus al acestui metal. Se întrebuinţează în elementul normal Weston şi la obţinerea altor compuşi ai cadmiului.

Azotatul de cadmiu, $Cd(NO_3)_2$, se obţine în stare anhidră, prin deshidratarea tetrahidratului $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Topeşte la 300°C şi este uşor solubil în apă. În stare fin divizată este foarte higroscopic. Prin iradiere cu lungimi de undă scurte (250 mμ) se disociază la suprafaţă, cu formare de $Cd(NO_2)_2$. Prin încălzire se transformă în oxid de cadmiu:

$$2Cd(NO_3)_2 \longrightarrow 2CdO + 4NO_2 + O_2$$

Dintr-o soluţie de cadmiu în acid azotic diluat cristalizează la temperatura camerei *tetrahidratul*, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Prin deshidratarea în vid a tetrahidratului, în prezenţa unui exces de $Cd(NO_3)_2$ drept agent de uscare, se formează *dihidratul*, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. În studiul sistemului $Cd(NO_3)_2-H_2O$ s-a pus în evidenţă şi existenţa *hidratului* $Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$.

Azotatul de cadmiu prezintă în soluţie apoasă o conductibilitate electrică normală, ceea ce dovedeşte că nu are tendinţă spre autocomplexare, aşa cum au halogenurile de cadmiu şi chiar sulfatul de cadmiu, care se disociază după schema:

$$3CdSO_4 \longrightarrow Cd^{2+} + [Cd_2(SO_4)_3]^{2-}$$

În reacţie incompletă cu hidroxizii alcalini, azotatul de cadmiu formează *azotaţi bazici*: $Cd(NO_3)_2 \cdot Cd(OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 3Cd(OH)_2$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4Cd(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Carbonatul de cadmiu, $Cd(CO_3)_2$, se formează prin acţiunea dioxidului de carbon asupra hidroxidului de cadmiu. Din soluţiile sărurilor de cadmiu ionul CO_3^{2-} precipită carbonatul de cadmiu, care este însă impurificat cu ioni străini, aflaţi în soluţie, sau cu $Cd(OH)_2$. Dacă se adaugă un exces de $(NH_4)_2CO_3$ la o soluţie de $Cd(NO_3)_2$ se formează *hemihidratul* $CdCO_3$ $1/2H_2O$.

Carbonatul de cadmiu se prezintă sub formă de pulbere albă, sau sub formă de cristale prismatice, aparținînd sistemului romboedric. Are o structură tip calcită. Este greu solubil în apă ($P_s = 3 \cdot 10^{-14}$) și ușor solubil în acizi diluați. Prin încălzire se descompune în CdO și CO_2.

Dihidratul, $CdCO_3 \cdot 2H_2O$, se formează din soluțiile sărurilor de cadmiu prin precipitare, sub 8°C, cu o soluție de carbonat de sodiu. Prin uscarea menajată a dihidratului se formează $CdCO_3 \cdot H_2O$.

Carbonatul acid de cadmiu, $Cd(HCO_3)_2$, se poate obține prin amestecarea unei soluții de $CdCl_2$ cu o soluție de $KHCO_3$, ambele răcite la 0°C. La 5°C se descompune. În prezența unui conținut de 2% gelatină descompunerea are loc la 11°C.

10.2.5.8. COMBINAȚII COMPLEXE

Întrucît zincul și cadmiul au substratul *d* complet, în complecșii pe care îi formează nu intervine efectul de stabilizare al cîmpului liganzilor. Stereochimia acestor complecși este determinată numai de considerente de volum ionic, de forțe electrostatice și de tăria legăturii covalente. Efectul de volum face ca ionul Cd^{2+} să fie mai apt de a forma complecși cu cifra de coordinație 6 decît ionul Zn^{2+}; cifra de coordinație 4 rămînînd însă, ca și în cazul zincului, cea mai frecventă. Caracterul ionic mai accentuat al legăturilor pe care le formează zincul, face ca acesta să realizeze legături mai strînse cu fluorul și oxigenul, pe cînd cadmiul formează legături mai strînse cu liganzi ce conțin atomi donori Cl, Br, I, S, P, As.

S-a arătat că tendința halogenurilor de cadmiu de a forma complecși crește de la Cl la I. Studiul refractometric al sistemului CdCl—KCl a pus în evidență existența ionilor complecși $[CdCl_3]^-$, $[CdCl_4]^{2-}$ și $[CdCl_5]^{3-}$. În sistemul $Cd(NO_3)_2$—KBr s-au identificat speciile $[CdBr]^+$, $CdBr_2$, $[CdBr_3]^-$ și $[Cd.Br_4]^{2-}$. S-au izolat săruri în care apare și ionul $[CdCl_6]^{4-}$,

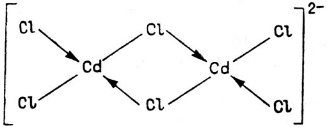
Un studiu potențiometric al sistemului $CdCl_2$—*M*Cl, în soluție apoasă, a urmărit efectul cationului *M* asupra speciei de complex care se formează. Pentru M = Li, Na, K, Rb, NH_4, la valori egale ale activităților ionilor Cl^-, numărul maxim de coordinație al cadmiului este 3 pentru M = Li; 4 pentru M = Na, K, NH_4, și 6 pentru M = Rb. Efectul cationilor din sfera exterioară a complexului s-a găsit a fi același în compușii solizi care se izolează ca și în soluție.

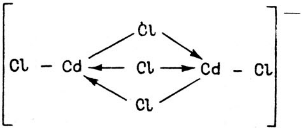
Numeroase studii fizico-chimice, efectuate pe sistemul CdI_2 —*M*I (*M* = = ion alcalin), au dus la concluzia că, independent de natura cationului M^+, în soluție apoasă există, în funcție de concentrația ionilor I^-, următoarele specii complexe: $[CdI_3]^-$, $[CdI_4]^{2-}$, $[CdI_5]^{3-}$ și $[CdI_6]^{4-}$. *Spectrul Raman* al sistemului CdI_2—*M*I, în alcooli superiori, a arătat prezența unei singure specii, $[CdI_4]^{2-}$, de simetrie tetraedrică.

Studii deosebit de interesante, cu privire la influența solventului asupra speciei de ion complex care se formează, au fost efectuate pe sistemele con-

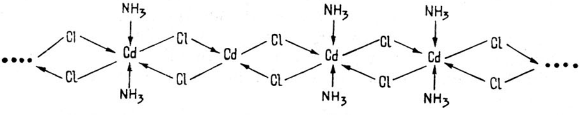
ținînd ioni Cd^{2+} și SCN^-, în diferite concentrații. În mediu apos s-au identificat speciile $[Cd(SCN)]^+$, $Cd(SCN)_2$, $[Cd(SCN)_3]^-$ și $[Cd(SCN)_4]^{2-}$. În soluție etanolică 40% se formează și specia $[Cd(SCN)_5]^{3-}$, iar cu creșterea concentrației în etanol se formează numai complecși inferiori, $[Cd(SCN)]^+$, $[Cd(SCN)_3]^-$. În metanol se formează și ionul $[Cd(SCN)_6]^{4-}$, iar în acetonitril apare specia $[Cd(SCN)_5]^{3-}$. Anumiți autori explică influența solventului prin variația constantei dielectrice a mediului (*Turyan și Bondarenko*). Alții consideră că introducerea unui solvent organic în soluția apoasă duce la creșterea stabilității tiocianatocadmiaților cu cifră de coordinație mare printr-un efect de deshidratare a ionilor $Cd^{2+}(aq)$ și legarea moleculelor de apă de moleculele de solvent neapos. În soluție apoasă ionii Cd^{2+} coordinează molecule de apă, formînd cu ceilalți liganzii $(SCN)^-$ complecși inferiori.

În unele săruri s-a identificat și ionul complex $[Cd_2X_5]^-$. Studiul triclorocadmiatului de *α-picoliniu*, $(C_6H_8N)[CdCl_3]$, și a pentaclorodicadmiatului de *α-picoliniu*, $(C_6H_8N)[Cd_2Cl_5]$ a arătat că ambii anioni, $[CdCl_3]^-$ și $[Cd_2Cl_5]^-$ sînt anioni binucleari, cu două, respectiv trei legături de atomi de clor în punte și cu cadmiul tetracoordinat:





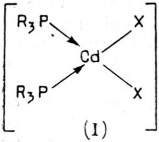
Se cunosc și complecși trinucleari ai cadmiului, precum și o serie de complecși micști, majoritatea de forma (CdA_2B_2), dar și de tipul $[CdA_3B]$ și $[CdA_4B_2]$. Interesant este complexul $[CdCl_2(NH_3)_2]$, obținut de *G. Spacu* și *C.G. Macarovici* prin spălare cu alcool absolut sau cu eter a compusului $(Cdbzd Cl_2) \cdot 6NH_3$. Acesta are o structură în lanț, în care cadmiul este hexacoordinat: fiecare atom de cadmiu este înconjurat de două molecule de amoniac și de patru atomi de clor, care formează un octaedru distorsionat:



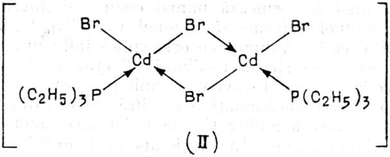
În compusul similar al zincului, $[ZnCl_2\ (NH_3)_2]$, zincul este înconjurat tetraedric de 2 molecule NH_3 și de 2 atomi Cl.

Halogenurile de cadmiu formează cu fosfinele trisubstituite complecși neelectroliți de tipul: $[Cd(PR_3)_2X_2]$, cu atomul de cadmiu tetracoordinat; $Cd_2(PR_3)_2X_4]$, complecși binucleari cu ambi atomi de Cd tetracoordinați, și

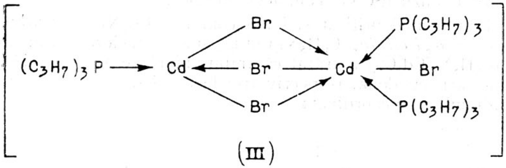
$[Cd_2(PR_3)_2X_4]$, complecşi binucleari, cu un atom de cadmiu tetracoordinat şi unul hexacoordinat. Structura acestor complecşi este următoarea:



(I)



(II)



(III)

Compuşi de tipul II şi III s-au obţinut numai cu Br şi I şi cu anumite fosfine. Cu arsinele substituite se cunosc compuşi similari, de tipul $[Cd(AsR_3)_2X_2]$ şi $[Cd_2(AsR_3)_2X_4]$.

Cu liganzi bidentaţi cadmiul formează complecşi chelatici, dintre care mulţi servesc în chimia analitică ca reactivi pentru ionul Cd^{2+}.

10.3. MERCURUL

Istoric. Dintre elementele grupei II B mercurul a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri. În China veche se întrebuinţau pomade cu mercur la vindecarea leprei cu 3000 de ani î.e.n. Arheologii au descoperit într-un mormînt din Egipt un vas plin cu mercur, care pare să dateze din secolul al XVI-lea sau al XV-lea î.e.n. *Teophrast* (300 de ani î.e.n.) menţionează despre „argintul lichid" *(hydro arghyros)* pe care-l obţinea prin mojararea cinabrului cu oţet într-un mojar de cupru. Romanii extrăgeau cinabrul din minele din Almaden (Spania), pe care-l foloseau la prepararea pigmenţilor şi a produselor cosmetice.

Mercurul, prin starea lichidă, culoarea argintie strălucitoare şi prin volatilitatea care-l caracterizează, a impresionat în mod deosebit pe alchimişti, considerîndu-l un component al tuturor metalelor. Natura metalică a acestui element a fost mult controversată, pînă în anul 1759, cînd *J.A. Braun* a reuşit să-l solidifice. Alchimiştii reprezentau mercurul prin acelaşi simbol cu planeta mercur, de unde îi provine denumirea. Simbolul Hg este în legătură cu denumirea latinească *hydrargyrum* (argint lichid).

10.3.1. STARE NATURALĂ

Mercurul apare uneori în stare nativă, sub formă de mici picături, în straturile bituminoase. Mici cantități de mercur liber se găsesc în straturile superioare ale zăcămintelor de cinabru, provenit prin descompunerea acestuia. Se întîlnește uneori și sub formă de amalgam de aur sau argint.

Cel mai important mineral de mercur este *cinabrul*, HgS, care reprezintă aproape unica sursă de obținere a mercurului. Se recunoaște ușor după culoarea roșie strălucitoare, greutatea specifică mare ($\sim$ 8 g/cm^3) și duritatea mică (2—2,5 în scara Mohs). *Metacinabrul* este o modificație polimorfă a cinabrului. Se întîlnește sub formă de cristale cubice negre, ce însoțesc, de cele mai multe ori, cinabrul.

Dintre celelalte minerale de mercur, fără importanță în obținerea acestui metal, menționăm *tiemanitul*, HgSe, *coloradoitul*, HgTe, *calomelul*, Hg_2Cl_2 și *coccinitul*, Hg_2I_2.

Principalele zăcăminte de cinabru se găsesc în Spania (la Almaden), Italia U.R.S.S., R.S.F. Jugoslavia, S.U.A. (California), Mexic, Canada, Peru, Chile, Argentina, R.P. Chineză, Japonia etc. În țara noastră se găsesc minerale de mercur în Munții Apuseni.

10.3.2. METODE DE OBȚINERE

Mercurul se obține aproape exclusiv din cinabru. Unele zăcăminte conțin pînă la 7% Hg, altele conțin însă sub 0,5% Hg. În ultimul caz este necesară o prealabilă îmbogățire a minereului, care se poate face fie prin flotație, fie prin sortare pe o masă de concentrare, instalație folosită pentru separarea particulelor minerale după greutatea lor specifică.

Minereul de mercur, sau concentratul, este prăjit în cuptoare speciale la circa 600°C în curent de aer. Sulfatul formează cu oxigenul din aer SO_2, care se degajă, iar mercurul distilă și este condensat. Vaporii de mercur, înainte de a fi condensați, sînt trecuți prin filtre Cottrell încălzite, unde se depune praful, care ar împiedica unirea picăturilor de metal lichid. Condensarea vaporilor de mercur se face apoi în tuburi colectoare de oțel inoxidabil, răcite cu apă.

Mercurul brut mai conține praf și metale în suspensie sau dizolvate, în special Pb, Zn, Cd, Sn, Cu, Ag, Au etc. Se purifică în prima etapă prin filtrare pe pînză, pe piele de căprioară, pe un creuzet filtrant de o anumită porozitate sau pe un filtru de hîrtie, perforat la partea inferioară cu un ac. Pentru a îndepărta impuritățile dizolvate, se lasă mercurul să curgă, sub formă de picături fine, prin coloane cu HNO_3 diluat, care dizolvă toate metalele mai oxidabile decît mercurul. Purificarea completă se realizează apoi prin distilare sub presiune redusă, cu un curent de aer care trece prin mercur pentru a oxida anumite impurități metalice (Zn, Al etc.), care nu au fost eliminate complet prin spălare cu NHO_3. Acestea rămîn, sub formă de oxizi, alături de aur și argint, în reziduu.

S-a elaborat și o metodă hidrometalurgică de obținere a mercurului, care se bazează pe solubilitatea sulfurii de mercur într-o soluție alcalină de sulfură de sodiu și precipitarea mercurului din soluție cu aluminiu:

$$HgS + Na_2S \longrightarrow Na_2[HgS_2]$$

$$3Na_2[HgS_2] + 8NaOH + 2Al \longrightarrow 3Hg + 6Na_2S + 2Na(AlO_2) + 4H_2O$$

Metoda hidrometalurgică se utilizează rar și nu a fost aplicată la scară industrială.

10.3.3. PROPRIETĂȚI

1. **Proprietăți fizice.** Mercurul este un metal alb-argintiu strălucitor. Este singurul metal lichid la temperatura obișnuită. După mercur, cesiul și galiul sînt metalele cu cele mai coborîte puncte de topire:

	Hg	Cs	Ga
P.t.(°C)	−38,87	28,5	29,8

Sub punctul de congelare mercurul devine un metal alb, maleabil. Deși fierbe la 356,9°C, mercurul emite vapori chiar și la −40°C. Atmosfera atelierelor care lucrează cu acest metal este întotdeauna saturată cu vapori de mercur. În fază gazoasă mercurul este monoatomic.

Conductibilitatea termică a mercurului este mică, 2,2% din cea a argintului (la 0°C). iar conductibilitatea electrică este 1,58% din cea a argintului (la 0°C). Conductibilitatea electrică a mercurului, luată în mod arbirtar egală cu 1, a servit înainte ca etalon pentru conductibilitățile electrice relative ale celorlalte corpuri.

Mercurul are proprietatea de a dizolva multe metale, dînd naștere la aliaje, numite amalgame. Unele amalgame se formează la rece, prin contactul direct dintre metalul compact și mercur. Altele se obțin numai prin acțiunea mercurului asupra metalului fin divizat, și eventual încălzit. Amalgamele anumitor metale se pot obține numai indirect, prin acțiunea amalgamului de sodiu asupra sărurilor metalelor respective, sau prin electroliza sărurilor dizolvate în apă, cu un catod de mercur. Deosebit de ușor formează mercurul amalgame cu Na, K, Ag, Au etc, suficient de ușor cu Pb, Sn, Zn, Cd și mai greu cu cuprul. Mercurul nu se aliază cu Mn, Fe, Co și Ni. Unele amalgame sînt compuși intermetalici, care iau naștere cu degajare de căldură, cum sînt de exemplu amalgamele metalelor alcaline. În sistemul Hg—Na s-au pus în evidență următorii compuși intermetalici: $NaHg_4$, $NaHg_2$, Na_7Hg_8, NaHg, Na_3Hg_2, Na_5Hg_2 și Na_3Hg. În reacția dintre amalgamul de sodiu și o soluție concentrată de NH_4Cl, răcită sub 0°C, se formează amalgamul de amoniu. Amalgamele se deosebesc de celelalte aliaje prin faptul că unele sînt lichide la temperatura obișnuită sau topesc la o ușoară încălzire.

2. **Proprietăți chimice.** Mercurul nu se oxidează la temperatura obișnuită în aer uscat. În aer umed se acoperă cu o peliculă cenușie de oxid de mercur (I). Încălzit în aer sau în oxigen, pînă aproape de punctul de fierbere, se oxidează ușor, trecînd în oxid roșu de mercur (II), care, încălzit mai departe, se redescompune în elemente.

Halogenii atacă mercurul la rece și formează, în funcție de cantitatea de halogen, halogenură de mercur (I) sau halogenură de mercur (II).

Mercurul se combină cu sulful, prin simplă mojarare, trecînd în HgS. În mod similar se combină cu seleniul și cu telurul.

Fiind situat în seria potențialelor electrochimice după hidrogen, nu se dizolvă decît în acizi oxidanți. Acidul azotic (1:2) îl atacă ușor, cu formare de azotat de mercur (II) și oxid de azot, iar dacă mercurul este în exces se formează azotat de mercur (I):

$$3Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$6Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Acidul sulfuric concentrat fierbinte îl dizolvă cu degajare de SO_2 și formare de sulfat de mercur (II):

$$Hg + 2H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + SO_2 + H_2O$$

3. **Proprietăți fiziologice.** Atît mercurul, cît și sărurile solubile de mercur, sînt otrăvuri puternice. Sărurile de mercur (II) administrate pe cale bucală produc leziuni ale stomacului, intestinului și rinichillor, iar în doze mari duc la moarte rapidă. Clorura mercurică, $HgCl_2$ cunoscută sub denumirea de *sublimat corosiv*, este o otravă violentă. O soluție de sublimat corosiv se întrebuințează în medicină ca antiseptic și dezinfectant de uz extern. Compușii insolubili sînt relativ netoxici. *Calomelul*, Hg_2Cl_2, se întrebuințează ca purgativ și vermifug.

Inhalarea timp mai îndelungat a vaporilor de mercur din atmosferă duc la otrăviri cronice. Vaporii de mercur au o acțiune nefastă și asupra plantelor. Întrebuințarea îndelungată a pomadelor cu mercur provoacă erupții ale pielii.

10.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Mercurul servește în tehnică, fizică, medicină, chimie și în multe alte domenii, la construirea unui mare număr de aparate ca: barometre, manometre, termometre, densimetre, areometre, pompe de vid, aparate pentru captarea gazelor, polarografe. În instalațiile electrice se folosesc comutatoare, întrerupătoare, siguranțe, redresoare de curent electric, cu mercur. Mercurul se întrebuințează în *elementul Weston* și drept catod la electroliza clorurii de sodiu pentru obținerea sodiului sau a hidroxidului de sodiu. Deoarece la temperaturi mult ridicate peste cea de fierbere, vaporii de mercur conduc

curentul electric și emit radiații bogate în raze ultraviolete, se întrebuințează lămpi de curaț cu vapori de mercur ca sursă de radiații ultraviolete.

Cantități importante de mercur se întrebuințează la obținerea amalgamelor. Unele din acestea, cum este amalgamul de Na, Al, Mg, se întrebuințează ca agenți reducători în chimia organică. Anumite amalgame, care la început sînt plastice, iar după cîteva ore se întăresc, cum este de exemplu amalgamul de Ag, de Sn, se întrebuințează în tehnica dentară. Amalgamul de aur și amalgamul de argint au servit în trecut la extragerea acestor metale prin procedeul amalgamării, care azi se aplică foarte rar.

Mari cantități de mercur se consumă la fabricarea fulminatului de mercur, utilizat în lucrările miniere, precum și la prepararea altor compuși.

10.3.5. COMBINAȚIILE MERCURULUI

Mercurul formează două serii de compuși, corespunzînd formulei empirice HgX, respectiv HgX_2, în care X reprezintă un radical monovalent. Compușii din prima serie, numiți și compuși mercuroși, nu conțin ionul Hg^+. Formula moleculară a acestora este redată de dimerul $(HgX)_2$ al formulei empirice, în care se găsește ionul $^+Hg-Hg^+$. Există o serie de dovezi pentru natura binucleară a acestui ion.

1) Compușii mercurului (I) sînt toți diamagnetici, atît în stare solidă cît și în soluție. Dacă ar conține ionul Hg^+, cu un electron impar, ar trebui să fie paramagnetici.

2) Conductibilitățile electrice a sărurilor de Hg(I) în soluție apoasă seamănă mult, în ce privește mărimea și variația în funcție de concentrație, cu conductibilitățile electroliților mono-divalenți, de tipul $Ba^{2+}(NO_3^-)_2$, și nu cu cele ale electroliților mono-monovalenți, de tipul $K^+NO_3^-$.

3) Pentru reacțiile de echilibru legea acțiunii maselor se aplică numai admițînd formarea ionului Hg_2^{2+}. De exemplu, dacă se agită o soluție de $Hg(NO_3)_2$ cu mercur metalic, are loc reducerea la azotat de mercur (I), dar reacția nu este totală și se stabilește un echilibru între mercur, ionul de mercur (II) și ionul de mercur (I). După natura ionului mercur (I), echilibrul ar putea fi redat prin una din următoarele relații:

$$Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons 2Hg^+$$

$$Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

Cercetările au arătat că dintre cele două rapoarte:

$$\frac{[Hg^+]^2}{[Hg^{2+}]} \quad \text{și} \quad \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$$

numai ultimul se menține constant.

4) Spectrul Raman al unei soluții de azotat de mercur (I) conține o linie intensă ce nu poate fi atribuită decît unei vibrații de întindere Hg—Hg.

5) Existența ionilor individuali Hg_2^{2+} a fost pusă în evidență și prin determinarea structurii mai multor compuși ai mercurului (I) cu ajutorul razelor X. Cu ocazia acestor determinări s-a stabilit, totodată, că lungimea legăturii Hg—Hg nu este constantă (v. tabelul 10.4); aceasta pare să crească, iar tăria ei să descrească, cu creșterea caracterului covalent al combinației.

Tabelul 10.4

Distanța intermetalică Hg-Hg în cîteva săruri de Hg(I)

Sarea	Distanța Hg—Hg în Å
Hg_2F_2	2,43
Hg_2Cl_2	2,53
Hg_2Br_2	2,58
Hg_2I_2	2,69
$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	2,54

Sărurile de mercur (I), solubile în apă, se obțin, în general, din sărurile corespunzătoare ale mercurului (II) prin reducere cu mercur metalic sau prin dizolvarea carbonatului de mercur (I) în acizii respectivi. Compușii greu solubili se obțin din soluțiile apoase ale sărurilor solubile prin precipitare. În ultimul caz, deseori rezultă ,în loc de compusul de Hg(I), la care ne-am aștepta, un amestec de sare de Hg(II) și mercur metalic, provenit din disproporționarea:

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$$

Aceasta se întîmplă în cazul cînd compusul de Hg(II) este nedisociat, puternic complexat, sau atît de insolubil încît echilibrul se deplasează total spre dreapta. Așa se explică de ce cianura de mercur (I) nu poate exista; cînd se tratează o soluție ce conține ioni Hg_2^{2+} cu o cianură alcalină, au loc echilibrele:

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Hg_2(CN)_2 \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + Hg$$

și, deoarece $Hg(CN)_2$ este practic nedisociat, echilibrul se deplasează total spre dreapta. Dintr-o soluție de sare de mercur (I) precipită, sub acțiunea unui hidroxid alcalin sau a hidrogenului sulfurat, oxidul, respectiv sulfura de Hg(II), care sînt mult mai insolubile decît compușii corespunzători ai mercurului (I).

Majoritatea sărurilor de mercur (I) sînt incolore și greu solubile în apă. Printre cele colorate se numără: iodura, carbonatul, cromatul, arsenitul, care sînt galbene, și arseniatul de culoare portocalie. Săruri de mercur (I) solubile în apă sînt: azotatul, cloratul și percloratul.

Proprietățile compușilor de mercur (I) seamănă cu cele ale compușilor de argint (I), inclusiv în proprietatea de a se înnegri sub acțiunea luminii. Se deosebesc însă prin acțiunea lor reducătoare.

Sărurile mercurului divalent, numite și săruri mercurice, se prepară, în majotitatea cazurilor, prin acțiunea directă a acizilor asupra mercurului sau a oxidului de mercur (II), fie prin oxidarea sărurilor corespunzătoare de mercur (I).

Sărurile de Hg(II) ale acizilor slabi sînt în general colorate: HgS este roșie sau neagră, $Hg(NO_2)_2$ și $Ag_3(AsO_4)_2$ sînt galbene. Sărurile oxoacizilor tari sînt incolore, dar prezintă mare tendință de a hidroliza în soluție, cu formare de săruri bazice, insolubile, de culoare galbenă. Sărurile de Hg(II) hidrolizează mai puternic în soluție decît cele de Hg(I).

În soluție apoasă, sărurile solubile de Hg(II) ale oxoacizilor (azotat, perclorat, sulfat etc.) prezintă o disociație normală, în timp ce halogenurile solubile de Hg(II) sînt foarte puțin disociate, din care cauză și hidrolizează foarte puțin.

Dintre sărurile de Hg(II) greu solubile în apă menționăm: iodura, fosfatul și oxalatul, iar dintre cele foarte greu solubile menționăm sulfura de mercur (II). Tiocianatul și sulfatul prezintă o solubilitate mijlocie. Multe săruri de Hg(II) se dizolvă ușor în solvenți organici (alcool, acetonă, eter, benzen etc.).

10.3.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Stabilitatea hidrurilor elementelor din grupa II B scade cu creșterea numărului atomic, cum rezultă din temperaturile de descompunere ale acestora:

	ZnH_2	CdH_2	HgH_2
Temperatura de descompunere (°C)	90	−20	−125

Hidrura de mercur se obține în interacția dintre HgI_2 și $LiAlH_4$, dizolvate fiecare într-un amestec de eter, eter de petrol și tetrahidrofuran. Înainte de a se amesteca, soluțiile se răcesc la temperatura aerului lichid și pe urmă se ridică temperatura amestecului la −135°C. Se separă un precipitat alb, voluminos de HgH_2:

$$HgI_2 + 2LiAlH_4 \longrightarrow HgH_2 + 2AlH_3 + 2LiI$$

Molecula hidrurii de mercur este liniară.

Sub acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec de vapori de mercur și H_2 s-a pus în evidență, prin spectrograful de masă, formarea ionului HgH^+. Cantitatea care se formează este proporțională cu rădăcina pătrată a presiunii H_2, de unde s-a dedus că are loc reacția: $2Hg + H_2 \longrightarrow 2HgH$. Existența moleculelor HgH a fost pusă în evidență prin spectrul de benzi.

10.3.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Oxidul de mercur (I) nu a putut fi obținut și nici nu s-a putut pune în evidență. Pe cale roentgenografică nu s-a observat o rețea diferită de cea a oxidului de mercur (II). Dacă se tratează soluția unei sări de Hg(I) cu un hidroxid alcalin se obține un precipitat negru, care se credea a fi Hg_2O, dar care este în realitate un amestec de HgO și Hg, rezultat din reacția:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \longrightarrow HgO + Hg + 2H_2O$$

Oxidul de mercur (II), HgO, se obține, sub forma unei pulberi cristaline, de culoare roșie, prin oxidarea mercurului între 300 și 350°C, sau prin descompunerea termică atît a azotatului de Hg(II) cît și a celui de Hg(I).

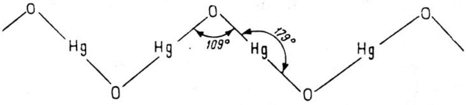
Dacă se adaugă un exces de hidroxid alcalin la o soluție de clorură sau de azotat de Hg(II), se obține un precipitat galben de HgO:

$$Hg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow HgO + H_2O$$

Oxidul roșu nu diferă de cel galben decît prin gradul de dispersie; cel galben este mai fin divizat decît cel roșu și din această cauză este mai reactiv. Ambele modificații se prezintă în cristale rombice și dau aceeași *debyegramă*.

Dintr-o soluție diluată de $K_2[HgI_4]$, cu un mic conținut de KI, precipită prin adăugare de NaOH o modificație a oxidului de mercur (II), cristalizată în mici plăcuțe hexagonale, de culoare roșie închisă, ce au o simetrie romboedrică. Rețeaua acestei modificații este izostructurală cu cea a cinabrului. Prin încălzire peste 200°C se transformă, ireversibil, în forma obișnuită, cu simetrie rombică.

Atît forma rombică cît și cea hexagonală cînt clădite din lanțuti infinite în zig-zag:



cu aceleași distanțe interatomice și unghiuri de valență. Deosebirea constă că în modificația rombică lanțurile sînt plane, iar în modificația hexagonală lanțurile sînt încolăcite în formă de elice.

Oxidul de mercur se descompune peste 500°C în elemente. Este ușor redus de hidrogen la mercur metalic. Proaspăt preparat, reacționează cu clorul la rece pentru a forma Cl_2O, iar o suspensie de HgO în apă formează cu clorul acid hipocloros. În ambele cazuri rezultă și clorură bazică de mercur (II):

$$2HgO + 2Cl_2 \longrightarrow Cl_2O + HgCl_2 \cdot HgO$$

$$2HgO + 2Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HClO + HgCl_2 \cdot HgO$$

Oxidul de mercur (II) este ușor solubil în acizi, cu formare de săruri mercurice.

Peroxidul de mercur (II), HgO_2, s-a obținut în două modificații (α și β). Din acțiunea apei oxigenate 20% asupra oxidului galben de mercur (II) la −15°C se formează $\alpha-HgO_2$, care prin încălzire sau manipulare neatentă explodează. Dacă se lasă să acționeze H_2O_2 de concentrație cel puțin 30% asupra oxidului galben de mercur, la temperatură mai coborîtă, se formează $\beta-HgO_2$. Cele două modificații prezintă o simetrie romboedrică, dar diferă prin constantele de rețea. Atomii de Hg și grupele peroxidice formează în rețea lanțuri în zig-zag —Hg—O—O—Hg—, paralele cu axa *c*.

Peroxidul de mercur (II) este de culoare roșie închisă (modificația β) sau galbenă ($\alpha-HgO_2$). În stare uscată este relativ stabil, dar în prezența umidității se descompune imediat în HgO și O_2. Prin lovire, frecare sau încălzire se descompune cu explozie.

Hidroxidul de mercur (II), $Hg(OH)_2$, nu s-a putut izola, deoarece se descompune spontan în HgO și H_2O. Oxidul de mercur este puțin solubil în apă (10^{-3} pînă la 10^{-4} moli/l), solubilitatea depinde de mărimea particulelor. Soluția s-ar putea să conțină o mică cantitate de hidroxid, întrucît prezintă o reacție slab bazică.

10.3.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Sulfura de mercur (II), HgS, apare în natură într-o modificație roșie, *cinabrul*, și o modificație neagră, *metacinabrul*, mult mai rar întîlnită. Modificația roșie prezintă o rețea tip NaCl distorsionată, în urma înlocuirii ionilor Na^+ cu atomi de Hg și a ionilor Cl^- cu atomi de S, care nu ocupă exact locul ionilor Cl^-, ci sînt puțin deplasați. Aceasta aduce după sine schimbarea simetriei cubice într-o simetrie hexagonală. Rețeaua este clădită din lanțuri infinite —Hg—S—Hg—, încolăcite în formă de elice, la fel ca în modificația hexagonală a oxidului de mercur, (II). Distanța Hg $\longleftrightarrow$ S este 2,36 Å, iar $\measuredangle$ Hg—S—Hg = 105,2 ± 2°. Metacinabrul cristalizează în rețea tip blendă. Fiecare atom de mercur este înconjurat de patru atomi de sulf și fiecare atom de sulf de patru atomi de mercur.

Sulfura neagră de mercur se poate obține prin combinarea directă a elementelor la cald, luate în proporție stoechiometrică. În mod obișnuit se prepară din soluțiile acide a sărurilor de mercur (II) prin precipitare cu H_2S. Prin încălzire la 386 ± 2°C se transformă în modificația roșie. Transformarea este exotermă, ceea ce dovedește că cinabrul reprezintă forma cea mai stabilă. Sulfura neagră de mercur se transformă în cea roșie și prin încălzire cu polisulfuri alcaline. La scară industrială, cinabrul se prepară, după *procedeul lui Döbereiner*, prin încălzirea mercurului cu o soluție concentrată de pentasulfură de potasiu:

$$Hg + K_2S_5 \longrightarrow HgS + K_2S_4$$

Sulfura de mercur (II) este extrem de puțin solubilă în apă; produsul de solubilitate este $4 \cdot 10^{-53}$ la 18°C. Din această cauză, H_2S precipită mercurul din toate combinațiile de Hg(II) și de Hg(I), inclusiv din combinațiile complexe. Sulfura de mercur (II) este insolubilă în acizi diluați, în hidroxizi alcalini și în sulfură de amoniu. Se dizolvă prin fierbere îndelungată în HNO_3 conc. și, mai ușor, în apă regală:

$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 \longrightarrow 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

În sulfuri alcaline se dizolvă cu formare de tiosăruri:

$$HgS + Na_2S \longrightarrow Na_2[HgS_2]$$

Sulfura roșie de mercur se întrebuințează ca pigment mineral în pictură sub denumirea de *roșu chinezesc* sau *vermillon*.

Seleniura de mercur (II), HgSe, se formează prin combinarea directă a elementelor sau prin introducerea unui curent de H_2Se în soluția unei săruri de mercur (II).

În condiții normale, HgSe cristalizează în sistemul cubic, în rețeaua blendei. La presiune ridicată (7650 atm) trece într-o modificație haxagonală, corespunzătoare cinabrului. Transformarea este reversibilă.

Probele de seleniură de mercur (II), obținute în mod obișnuit, nu au o compoziție stoechiometrică exactă deoarece conțin, de cele mai multe ori, un exces de mercur. Din această cauză, HgSe se comportă în ceea ce privește proprietățile electrice atît ca un semiconductor cît și ca un metal.

Telurura de mercur (II). HgTe, se formează prin acțiunea vaporilor de telur asupra mercurului. Dintr-o soluție de clorură de mercur (II) precipită, prin adăugarea unei soluții de telurură de amoniu, HgTe, de culoare neagră. Cristalizează, la fel cu HgSe și cu metacinabrul, în sistemul cubic, în rețeaua blendei. La presiune ridicată se transformă într-o modificație hexagonală, corespunzătoare cinabrului.

10.3.5.4. COMPUȘI CU ELEMENTE DIN GRUPA V A

Azotura de mercur (I), Hg_3N. Azotul molecular nu se combină direct cu mercurul, dar azotul activat prin descărcări electrice la presiune redusă reacționează cu mercurul pentru a forma azotura Hg_3N.

Azotura de mercur (II), Hg_3N_2, se formează din acțiunea amidurii de potasiu asupra iodurii de mercur (II):

$$3HgI_2 + 6KNH_2 \longrightarrow Hg_3N_2 + 6KI + 4NH_3$$

Este o substanță solidă de culoare brună, extrem de explozivă în stare uscată.

Compușii mercurului (II) cu azotul și cu alte elemente. Încă din epoca alchimiei s-a observat că prin tratarea clorurei de mercur (I) cu amoniac apos se formează un compus negru, care servește și azi în chimia analitică pentru a identifica Hg_2Cl_2. Abia după anul 1950 s-a lămurit natura acestui compus, care, pe lîngă mercur metalic, conține o combinație a mercurului (II) cu azotul, ce poate fi obținută direct din $HgCl_2$ și NH_3. Amoniacul reacționează și cu alți compuși ai mercurului (II) pentru a da diferite combinații. În toate acestea combinații Hg(II) se leagă direct de azot, atît prin legături covalente cît și prin legături coordinative.

Din acțiunea amoniacului asupra soluțiilor apoase de $HgCl_2$, în prezența unei mari cantități de NH_4Cl, se separă un precipitat alb, cristalin, care, prin încălzire, topește (cu descompunere), din care cauză s-a numit *precipitat alb fuzibil*. Este *clorura de diamino-mercur* (II), rezultată din reacția:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

Se prezintă în cristale cubice. Din studiul cu raze X s-a stabilit că legăturile $N \longrightarrow Hg \longleftarrow N$ sînt liniare, că ionii Cl^- ocupă vîrfurile cuburilor elementare, iar ionii complecși $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ sînt aranjați pe centrele fețelor acestor cuburi, cu axele orientate de-a lungul axelor *a, b, c* ale cristalului (fig. 10.4).

Precipitatul alb fuzibil se dizolvă ușor în acizi diluați cu formare de $HgCl_2$ și sarea de amoniu a acidului respectiv. Apa îl descompune încet, cu eliminare de amoniac.

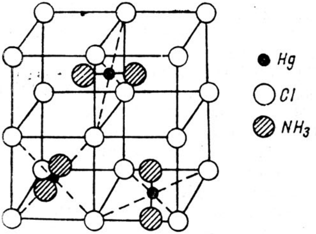


Fig. 10.4. Rețeaua compusului $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$.

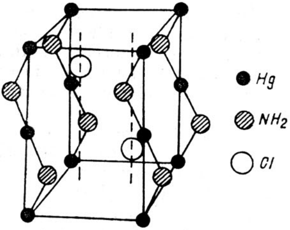


Fig. 10.5. Rețeaua compusului $HgNH_2Cl$.

Se cunosc compuși similari cu clorura de diamino-mercur (II), care, în loc de NH_3, conțin piridină, hidrazină sau o amină organică substituită. Compusul cu hidrazina, obținut din soluție de alcool-eter, corespunde compoziției $HgCl_2 \cdot N_2H_4$. O moleculă de hidrazină înlocuește două molecule de amoniac, în concordanță cu cei doi atomi donori pe care îi conține. În toate aceste combinații, în locul ionilor Cl^- pot fi alți ioni negativi.

Dacă se tratează cu NH_3 o soluție de $HgCl_2$, ce conține o mică cantitate de NH_4Cl, sau nu conține de loc, precipită o altă substanță, amidoclorura de mercur (II):

$$HgCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

Amidoclorura de mercur, $HgNH_2Cl$, poartă denumirea de *precipitat alb infuzibil*, deoarece prin încălzire se descompune, fără să topească, în clorură de mercur (I), amoniac și azot:

$$6HgNH_2Cl \longrightarrow 3Hg_2Cl_2 + 4NH_3 + N_2$$

Amidoclorura de mercur (II) se prezintă în cristale rombice, clădite din lanțuri infinite, paralele, $—NH_2—Hg \longleftarrow NH_2—Hg \longleftarrow NH_2—$, cu atomii aranjați în zig-zag, la fel ca în HgO și cu ionii Cl^- situați între aceste lanțuri (fig. 10.5). Solubilitatea redusă în apă și infuzibilitatea sînt atribuite acestei structuri în formă de lanț. În acizi diluați se dizolvă ușor.

S-au preparat și compușii $HgNH_2F$, $HgNH_2$, Br, precum și un compus cu hidrazina, de formulă $[Hg-NH-NH-Hg]Cl_2$.

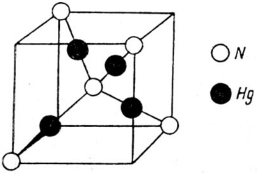


Fig. 10.6. Structura ionului Hg_2N^+ în baza lui Millon.

Prin încălzirea oxidului galben de mercur (II) cu o soluție apoasă de amoniac se obține o pulbere microcristalină de culoare galbenă, practic insolubilă în apă și în alți solvenți, numită *baza lui Millon*. Aceasta corespunde formulei $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$. *Baza lui Millon* este cubică, cu o rețea tip β—cristobalit, clădită din tetraedre Hg_4N (fig. 10.6), cu distanța $Hg \longleftrightarrow N = 2{,}07$ Å. Ionii OH^- și moleculele de apă sînt reținute în cavitățile spațiale și în canale prin legături ionice, legături de hidrogen și prin forțe de dispersie.

Păstrată peste KOH, în atmosferă de NH_3, baza lui Millon pierde o moleculă de apă și se transformă în $Hg_2NOH \cdot H_2O$, o pulbere galbenă închisă. Prin încălzire în curent de NH_3 uscat pierde și ultima moleculă de apă și se transformă într-o pulbere brună închisă, explozivă, căreia i s-a atribuit formula Hg_2NOH.

De la *baza lui Millon* derivă numeroase săruri, de formulă generală $Hg_2NX \cdot nH_2O$ ($X = F^-$, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2} etc., iar $n =$ $= 0, 1, 2$). Toate au o structură similară cu a bazei și se obțin prin tratarea acesteia cu acidul respectiv.

Prin tratarea percloratului de mercur (II) cu NH_3, se obține o tetrammină complexă:

$$Hg(ClO_4)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$$

Caracterul legăturii dintre ionul complex și ionii ClO_4^- este mai puternic ionic decît între ionul $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ și ionii Cl^-.

Compușii cu azotul, de tipul celor menționați mai sus, pe care îi formează Hg(II), nu se cunosc de la Hg(I).

Fosfura de mercur (I), Hg_3P, se obține, sub forma unui precipitat floconos, amorf, de culoare neagră, din acțiunea fosfinei asupra sulfatului de mercur (I). Precipitatul umed se oxidează repede la aer.

Fosfura de mercur (II), Hg_3P_2, se formează prin amestecarea unei soluții de fosfină în hidroxid de potasiu alcoolic cu o soluție eterică de $HgCl_2$. Se prezintă în cristale strălucitoare, de culoare neagră-brună, aparținînd sistemului romboedric. Prin încălzire se descompune în mercur și fosfor, iar sub acțiunea aerului se aprinde.

Arseniura de mercur (I), Hg_3As, rezultă din acțiunea hidrogenului arseniat asupra sărurilor de Hg(I), sub forma unui precipitat negru, amorf, ușor solubil în NHO_3.

Arseniura de mercur (II), Hg_3As_2, se obține prin trecerea unui curent de AsH_3 printr-o soluție de $HgCl_2$ în etanol. Întîi se formează compușii intermediari AsH_2 (HgCl), $AsH(HgCl)_2$, $As(HgCl)_3$ și în final Hg_3As_2, care se separă sub formă de precipitat amorf, de culoare neagră.

10.3.5.5. **COMPUȘI CU CARBONUL**

Acetilura de mercur (I), Hg_2C_2, se formează din acțiunea acetilurii de calciu, de cupru (II), sau de mercur (II), asupra unei soluții de $Hg_2(NO_3)_2$. Încălzită repede se descompune la 280°C (la întuneric) cu explozie.

Dihidratul, $Hg_2C_2 \cdot 2H_2O$, se obține, sub forma unui precipitat cenușiu, prin agitare, la întuneric, a unei suspensii de Hg_2 $(CH_3COO)_2$ în apă cu C_2H_2. La 100°C se descompune în Hg, C și H_2O.

Acetilura de mercur (II), HgC_2, se poate obține în stare pură barbotînd încet un curent de C_2H_2 printr-o soluție diluată de $K[HgI_3]$. Se poate obține și prin precipitare cu acetilenă dintr-o soluție alcalină de $K_2[Hg(CN)_4]$. Prin adăugare de CaC_2 la o soluție de sare de mercur (II) se separă, de asemenea, HgC_2, sub forma unui precipitat alb floconos. Prin *metoda Debye-Scherrer*

s-a găsit că distanțele între atomi sînt: C $\longleftrightarrow$ C = 1,19 + 0,02 Å și C $\longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow$ Hg = 2,17 + 0,02 Å. Legătura dintre Hg și C pare a fi covalentă.

În stare uscată HgC_2 este foarte explozivă. Este insolubilă în apă, dar se dizolvă în HCl diluat cu degajare de C_2H_2 și formarea ionului $[HgCl_3]^-$. S-a obținut și un *hidrat al acetilurii de mercur* (II), $HgC_2 \cdot 1/3\ H_2O$, care, încălzit încet pînă la circa 110°C, se descompune în Hg, C și H_2O. Prin încălzire bruscă se descompune cu explozie.

Compuși organo-mercurici. Legătura covalentă Hg—C se întîlnește și în compușii organo-mercurici, de formulă generală RHgX sau R_2Hg (R = alchil sau aril, iar X = Cl, Br, I, CN, SCN, OH, SO_4, NO_3 etc.).

Compușii organici ai mercurului se pot obține în interacția dintre $HgCl_2$ și *compușii Grignard,* luați în proporții molare corespunzătoare:

$$RMgX + HgCl_2 \longrightarrow RHgCl + MgClX$$

$$2RMgX + HgCl_2 \longrightarrow R_2Hg + 2MgXCl$$

Pentru obținerea compușilor aril-mercur (II) se pot folosi și alte metode. De remarcat este reacția de mercurare directă a nucleului aromatic cu acetat de mercur în soluție de acid acetic:

$$C_6H_6 + Hg(OCOCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5-Hg-OCOCH_3 + CH_3COOH$$

Reacția este accelerată de prezența urmelor de acizi tari, cum ar fi $HClO_4$.

Compușii micști RHgX sînt substanțe solide, cristalizate, foarte stabile. Dacă X este un atom sau o grupare care formează cu Hg o legătură covalentă, ca de exemplu Cl, Br, I, CN, SCN, substanța este covalentă, mai solubilă în solvenți organici decît în apă. Dacă $X = SO_4^{2-}$ sau NO_3^-, predomină caracterul ionic și substanța se comportă ca un electrolit.

Dialchil- și diarilderivații mercurului (II), R_2Hg, sînt lichide nepolare, toxice și volatile, sau substanțe solide, cu puncte de topire coborîte. Sînt termoinstabile și sensibile la lumină. În absența luminii pot fi păstrate timp îndelungat.

Compușii organo-mercurici au o reactivitate redusă; nu sînt descompuși de oxigen, de apă, de acizi slabi și nu reacționează, în general, cu funcțiunile organice. Din această cauză sînt puțin utilizați în sinteze. Reacționează ușor numai cu acizii halogenați, cu halogenii și cu unele halogenuri anorganice:

$$R_2Hg + HCl \longrightarrow RHgCl + RH$$

$$RHgCl + Br_2 \longrightarrow RBr + HgClBr$$

$$R_2Hg + AsCl_3 \longrightarrow RHgCl + RAsCl_2$$

Principala utilizare a compușilor R_2Hg este la obținerea altor compuși organo-metalici, prin substituție directă:

$$R_2Hg + M^{II} \longrightarrow R_2M^{II} + Hg$$

Există un mare număr de compuși organici ai mercurului (II) care se formează prin adiția sărurilor de mercur la alchene, alchine sau la alți compuși nesaturați. Produsul rezultat depinde de natura mediului în care are loc

reacția. Astfel, în interacția dintre etilenă și o sare de mercur au loc următoarele reacții în mediu apos, respectiv în mediu alcoolic:

$$CH_2{=}CH_2 + HgX_2 + H_2O \longrightarrow HOCH_2{-}CH_2HgX + HX$$

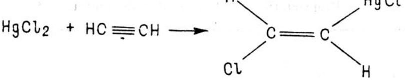
$$2CH_2{=}CH + 2HgX_2 + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow XHg{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}HgX + 2HX$$

$$CH_2{=}CH_2 + HgX_2 + ROH \longrightarrow RO{-}CH_2{-}CH_2{-}HgX + HX$$

Din acțiunea etenei asupra oxidului de mercur, în mediu de alcool metilic și în prezența unui acid mineral, se formează săruri de metoxietil-mercur (II), $CH_3O - CH_2 - CH_2 - HgX$, întrebuințate ca fungicide.

Clorura de mercur (II) se adiționează la acetilenă în mediu de HCl concentrat și formează trans-clor-clormercur-etena:



În interacția dintre vaporii de $HgCl_2$ și C_2H_2 se formează izomerul cis.

Acetatul de mercur (II) în soluție metanolică absoarbe CO la presiunea atmosferică și formează un compus în care monoxidul de carbon se intercalează între mercur și oxigenul grupării metoxi:

$$Hg(OCOCH_3)_2 + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOHgOCH_3 + CH_3COOH$$

$$CH_3COOHgOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3COOHg(CO)OCH_3$$

Prin încălzire sau sub acțiunea acidului clorhidric concentrat se regenerează CO.

Decarboxilarea unui mare număr de săruri de mercur a acizilor alifatici sau aromatici, $Hg(OCOR)_2$, duce la formarea de săruri organo-mercurice, de tipul R'HgOCOR. De exemplu, butiratul de mercur (II) formează butiratul de propil-mercur (II), $C_3H_7HgOCOC_3H_7$, cu randament de $\sim 92\%$. Reacțiile sînt inițiate de lumina ultravioletă sau de perxoizii de acil și afectate de natura solventului în care au loc.

10.3.5.6. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Se cunosc compușii mercurului (I) și ai mercurului (II) cu toți halogenii, dar nu toate pseudohalogenurile de mercur (I) au putut fi obținute.

Dintre compușii, relativ puțini, ai mercurului (I), halogenurile sînt cele mai bine cunoscute. Toate se prezintă în cristale tetragonale, diamagnetice. Clorura și bromura de mercur (I) se vaporizează ușor, iar densitatea de vapori corespunde formulelor monomere HgCl și HgBr. Aceasta nu se poate explica, dat fiind caracterul lor diamagnetic, decît admițînd că are loc disproporționarea:

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + HgCl_2$$

Fluorura de mercur (I) este hidrolizată de apă în HF, HgO și Hg. Celelalte halogenuri Hg_2X_2 (X = Cl, Br, I) sînt atît de insolubile încît nu mai are loc hidroliza și deci nici disproporționarea.

Halogenurile de mercur (II) sînt mai solubile în apă decît cele de mercur (I). Solubilitatea scade de la $HgCl_2$ la HgI_2, după cum se poate vedea în tabelul 10.5, în care sînt trecute cîteva din proprietățile halogenurilor HgX_2. Fluorura, HgF_2, este un compus esențial ionic, și ca sare a unui acid slab (HF) cu o bază slabă, hidrolizează aproape complet, chiar și în apă rece. Celelalte halogenuri de mercur (II) au un caracter predominant covalent, încît se află în soluție aproape exclusiv sub formă de molecule HgX_2. Din această cauză nu hidrolizează și prezintă o conductibilitate electrică anormală (extrem de mică). Caracterul covalent al legăturii explică solubilitatea mai mare în solvenți organici și punctele relativ coborîte de topire și de fierbere.

Tabelul 10.5

Proprietățile ale halogenilor de mercur (II)

Halogenura	$\Delta H°$ în kcal/mol	Distanța Hg − X în stare de vapori (Å)	P.t. °C	P.f. °C	Structura rețelei	Solubilitatea în moli la 100 moli solvent (25°C)		
						În H_2O	În C_2H_5OH	În C_6H_6
HgF_2	53,43	—	645	650	Tip fluorină	Hidrolizează	Insolubil	Insolubil
$HgCl_2$	55,00	2,28±0,04	280	303	Moleculară	0,48	8,14	0,152
$HgBr_2$	40,50	2,40±0,04	238	318	Stratificată	0,031	3,83	—
HgI_2	25,20 (modificația roșie)	2,57±0,04	257	351	Stratificată	0,00023	0,396	0,067

Fluorura de mercur (II) cristalizează în rețea de tip fluorină. În $HgCl_2$ mercurul are o înconjurare octaedrică distorsionată, dar structura este în realitate moleculară; cei doi atomi de clor mai apropiați de mercur Cl ⟷ Hg ⟷ ⟷ Cl se găsesc la o distanță de 2,25 Å, aproape identică cu distanța (2,28 ± ± 0,04 A°), găsită în $HgCl_2$ în stare gazoasă. Ceilalți patru atomi de clor se găsesc la o distanță mult mai mare de atomul de mercur: doi la distanță de 3,34 Å, iar alți doi la distanță de 3,63 Å. Aceste distanțe lungi sînt mai mari decît suma razelor *van der Waals* pentru Hg și Cl (1,49 + 1,81 = 3,30 Å). Bromura și iodura de mercur (II) cristalizează în rețele stratificate. În $HgBr_2$ fiecare atom de mercur este înconjurat octaedric de șase atomi de brom, însă doi atomi sînt atît de apropiați (2,48 Å) în comparație cu ceilalți patru (3,23 Å), încît se poate admite că se află molecule perturbate. Rețeaua iodurii de mercur (II), nu este în nici un sens moleculară. Ea este clădită din straturi de tetraedre HgI_4 legate prin toate colțurile. Distanța Hg ⟷ I este 2,74 Å, mai mare decît

cea care se găsește în molecula liberă HgI_2. Din determinări de densități de vapori s-a stabilit că $HgCl_2$, $HgBr_2$ și HgI_2 în stare gazoasă se află sub formă de molecule monomere HgX_2, ca și în soluție. Moleculele sînt liniare $X-Hg-X$.

Fluorura de mercur (I), Hg_2F_2, se obține prin tratarea Hg_2CO_3, proaspăt preparat, cu o soluție de HF, pînă cînd încetează degajarea de CO_2. Se poate prepara ușor și prin amestecarea unei soluții de $Hg_2(NO_3)_2$ cu NaF în exces.

Se prezintă fub formă de pulbere cristalină de culoare galbenă deschisă, cu toate că dat fiind caracterul ionic al acestei halogenuri, ne-am aștepta să fie incoloră. Are densitatea 8,7 g/cm³ și P.t. 570°C. În aer umed se descompune.

Fluorura de mercur (II) HgF_2, se obține în stare anhidră prin încălzirea fluorurii de mercur (I) în curent de clor la 275°C:

$$Hg_2F_2 + Cl_2 \longrightarrow HgF_2 + HgCl_2$$

Clorura de mercur (II) se elimină prin sublimare și rămâne HgF_2.

Din acțiunea unui exces de HF asupra HgO se formează dihidratul $HgF_2 \cdot 2H_2O$. Este singura halogenură de mercur (II) care formează un cristalohidrat. Cu amoniacul formează produși de adiție:

$$HgF_2 \cdot 5NH_3;\ HgF_2 \cdot 4NH_3 \text{ și } HgF_2 \cdot 2NH_3.$$

Clorura de mercur (I), Hg_2Cl_2, se poate obține, pe cale uscată, prin sublimarea unui amestec de $HgCl_2$ și Hg, sau a unui amestec de $HgSO_4$, Hg și NaCl. Pe cale umedă se obține prin reducerea unei soluții de $HgCl_2$ cu SO_2:

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Clorura de mercur (I) sublimează la 383°C, fără să topească. Obținută prin sublimare se prezintă în cristale albe strălucitoare, care la cald devin galbene. Această termosensibilitate cromatică este reversibilă, în sensul că prin răcire redevine albă. Sub acțiunea luminii se înnegrește, ca și ceilalți compuși de Hg(I), deoarece se descompune în sare mercurică și mercur metalic. Este insolubilă în apă și practic insolubilă în solvenți organici. Se dizolvă la cald în soluții de cloruri alcaline, cu descompunere în $HgCl_2$ și Hg. Cu amoniacul formează un amestec de amidoclorură de mercur (II) și mercur metalic:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + Hg + NH_4Cl$$

Cu HgO formează o oxiclorură bazică de mercur (I și II), de formulă $Hg_2Cl_2 \cdot 2HgO$.

Clorura de mercur (II), $HgCl_2$, se obține industrial prin încălzirea unui amestec de $HgSO_4$ și NaCl, în prezența unei mici cantități de MnO_2, pentru a împiedeca formarea de Hg_2Cl_2:

$$HgSO_4 + 2NaCl \rightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4$$

Pe cale umedă se poate obține dizolvînd HgO într-o soluție de HCl. S-au elaborat diferite patente pentru obținerea clorurii de mercur (II) și prin combinarea directă a elementelor.

Din soluție apoasă $HgCl_2$ cristalizează în prisme ortorombice, incolore, cu densitatea 5,44 g/cm³. Dintr-o soluție de HCl concentrat, saturată cu $HgCl_2$, se separă prin răcire, în funcție de temperatura la care a fost saturată

soluţia, diferiţi produşi de adiţie, cum sînt: $HgCl_2 \cdot 2HCl \cdot 7H_2O$; $3HgCl_2 \cdot 4HCl \cdot 14H_2O$; $4HgCl_2 \cdot 2HCl \cdot 12H_2O$ etc, care pot fi formulaţi ca acizi halogenocomplecşi, de exemplu $H_2[HgCl_4] \cdot 7H_2O$. Clorura de mercur (II) se dizolvă în soluţii de halogenuri alcaline mai uşor decît în apă, cu formare de halogenomercuraţi (II), în special de tipul $M^I[HgCl_3]$ şi $M^I_2[HgCl_4]$.

Conductibilitatea electrică mică, pe care halogenurile HgX_2 (X = Cl, Br, I) o prezintă în stare topită se explică prin formare de autocomplecşi:

$$2HgX_2 \rightleftharpoons HgX^+ + HgX_3^-$$

$$3HgX_2 \rightleftharpoons 2HgX^+ + HgX_4^{2-}$$

Clorura de mercur (II) formează cu HgO cloruri bazice. Pe cale roentgenografică au fost caracterizate următoarele combinaţii:
$2HgCl_2 \cdot HgO$; $HgCl_2 \cdot 2HgO$; $HgCl_2 \cdot 3HgO$ şi $HgCl_2 \cdot 4HgO$.

Clorura de mercur se întrebuinţează drept catalizator în obţinerea unor compuşi organici de mare importanţă industrială, ca de exemplu în obţinerea clorurii de vinil din acetilenă. Se mai întrebuinţează la prepararea unor fungicide şi germicide, precum şi în medicină.

Bromura de mercur (I), Hg_2Br_2, se separă, sub forma unui precipitat alb, dintr-o soluţie de azotat de mercur (I) prin adăugarea unei soluţii de bromură alcalină. Se prezintă în plăcuţe tetragonale albe strălucitoare sau în cristale incolore. La încălzire îşi schimbă culoarea treptat în galben şi apoi în brun, iar prin răcire redevine albă.

Bromura de mercur (II), $HgBr_2$, se formează prin combinarea directă a elementelor sau din acţiunea acidului bromhidric asupra oxidului de mercur (II). Se prezintă în cristale ortorombice incolore, care prin topire se colorează în galben şi apoi în brun. La presiune foarte ridicată (50.000 atm) s-au pus în evidenţă încă patru modificaţii polimorfe ale bromurii de mercur (II). Proprietăţile chimice sînt analoage cu cele ale clorurei de mercur (II).

Iodura de mercur (I), Hg_2I_2, se poate obţine prin variate metode. Dintre acestea menţionăm: combinarea directă a elementelor, luate în proporţie stoechiometrică; acţiunea mercurului metalic asupra HgI_2; acţiunea iodurii de potasiu asupra unei soluţii slab acide de $Hg_2(NO_3)_2$.

Cristalele tetragonale de Hg_2I_2 în stare perfect pură sînt de culoare galbenă. Prezenţa urmelor de mercur metalic îi imprimă o culoare verzuie. Prin încălzire se colorează la început în portocaliu apoi în roşu închis şi la urmă topeşte formînd un lichid negru. Fenomenul este reversibil şi prin răcire îşi recapătă culoarea iniţială. Prin iradiere cu raze catodice Hg_2I_2 devine uşor fosforescentă.

Iodura de mercur (II), HgI_2, se formează din acţiunea unui exces de iod asupra mercurului sau a oxidului de mercur (II). În mod obişnuit se prepară prin precipitare dintr-o soluţie de $HgCl_2$ sau $Hg(NO_3)_2$ cu o soluţie de iodură alcalină.

Iodura de mercur (II) stabilă la temperatura obişnuită este *modificaţia tetragonală*, de culoare roşie. Prin încălzire la 127°C se transformă într-o *modificaţie rombică*, de culoare galbenă. Aceasta se formează în primul moment şi la precipitarea ionilor Hg^{2+} din soluţie cu ioni I^- sau cînd se precipită HgI_2 din soluţie alcoolică prin diluare bruscă cu apa. Iodura galbenă de mercur (II)

este izomorfă cu $HgBr_2$ şi prezintă acelaş tip de reţea. Prin cristalizarea iodurii de mercur (II) din acetonă, la temperatura camerei, se formează, alături de cristale roşii şi galbene, şi cristale portocalii, cu simetrie tetragonală, dar cu alte constante de reţea decît modificaţia roşie.

Iodura de mercur (II) se dizolvă în soluţii concentrate de KI cu formarea iodomercuratului $K_2[HgI_4]$. Soluţia alcalină a acestei săridcomplexe se întrebuinţează în chimia analitică, sub denumirea de reactiv Nessler, la recunoaşterea ionului NH_4^+. Se cunosc mulţi iodomercuraţi de formulă generală $M^I[HgI_3]$ şi $M_2^I[HgI_4]$, în care M^I este un cation metalic sau un cation organic monovalent. Compusul $Cu_2[HgI_4]$, de culoare roşie, şi $Ag_2[HgI_4]$, de culoare galbenă, prezintă o termosensibilitate cromatică reversibilă; primul îşi schimbă culoarea la 70°C în brun, iar cel de-al doilea la 50°,7C devine roşu. Din această cauză se întrebuinţează ca termoscoape în industrie pentru a indica modificarea temperaturii anumitor părţi ale maşinilor. Schimbarea culorii se datoreşte unei transformări reversibile; tetraiodomercuratul (II) de argint galben este o modificaţie pătratică, iar cel roşu o modificaţie cubică.

Cianura de mercur (II), $Hg(CN)_2$, se obţine prin dizolvarea oxidului galben de mercur (II) într-o soluţie apoasă de acid cianhidric sau din acţiunea ionilor CN^- asupra ionilor Hg^{2+} în soluţie apoasă:

$$HgO + 2HCN \longrightarrow Hg(CN)_2 + H_2O$$

$$Hg^{2+} + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2CN^- \longrightarrow Hg(CN)_2 + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Din soluţie apoasă se separă cristale prismatice albe, strălucitoare. Reţeaua cianurii de mercur (II) este clădită din molecule aproape liniare $(HgCN)_2$, ce se leagă între ele prin legături lungi $Hg \longleftrightarrow N$ (2,70 Å), formînd lanţuri infinite în zig-zag (fig. 10.7).

Cianura de mercur (II) este relativ uşor solubilă în apă şi puţin solubilă în alcool. În soluţie apoasă nu conduce curentul electric, fiind total nedisociată. Din această cauză nu dă reacţiile caracteristice ionului Hg^{2+}. Prin încălzire se descompune în Hg şi $(CN)_2$. Cu HgO formează oxicianura de mercur, $Hg(CN)_2 \cdot HgO$, iar cu cianurile alcaline formează cianuri complexe de tipul $M^I[Hg(CN)_3]$ şi $M_2^I[Hg(CN)_4]$. Formează, de asemenea, mulţi complecşi micşti, de timpul $M^I[Hg(CN)_2X]$, în care X poate fi şi un radical acid cu tendinţă slabă de a forma combinaţii complexe.

Tiocianatul de mercur (I), $Hg_2(SCN)_2$, precipită, după mai multe zile, dintr-o soluţie slab acidă de $Hg_2(NO_3)_2$, la care s-a adăugat o soluţie ce conţine aproximativ 75% din cantitatea echivalentă de KSCN. Este o pulbere incoloră, greu solubilă în apă, care se descompune sub acţiunea luminii sau a căldurii.

Tiocianatul de mercur (II), $Hg(SCN)_2$, se separă, sub formă de cristale aciculare incolore, prin evaporarea unei soluţii apoase de HSCN saturată cu HgO. Se poate obţine şi prin precipitare dintr-o soluţie de $Hg(NO_3)_2$ cu o soluţie de tio-

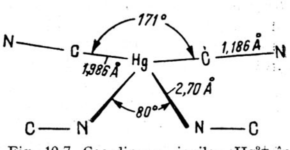


Fig. 10.7. Coordinarea ionilor Hg^{2+} în $Hg(CN)_2$.

cianat alcalin. Este greu solubil în apă rece și puțin mai solubil în apă caldă. Soluția de tiocianat de mercur (II), similar cu cea de $Hg(CN)_2$, nu conduce curentul electric, ceea ce dovedește că substanța nu este disociată.

Tiocianatul de mercur (II) se dizolvă în soluții de tiocianați alcalini, cu formare de tiocianatomercurați (II) de tipul $M^I[Hg(SCN)_3]$ și $M^I_2[Hg(SCN)_4]$. S-a izolat și acidul liber $H_2[Hg(SCN)_4]$, sub formă de cristale galbene. Ionul $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ formează cu Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} precipitate greu solubile, cu aplicații în chimia analitică.

Din determinări spectrofotometrice în infraroșu s-a stabilit că în tiocianatomercurați (II) coordinarea ionului SCN^- la mercur se face prin electronii neparticipanți ai sulfului (Hg—SCN), pe cînd în tiocianatozincați legătura între Zn și SCN^- se face prin azot (Zn—NCS).

Tiocianatul de mercur (II) formează cu KCN complecși micști, cum sînt $K[Hg(CN)(SCN)_2]$ sau $K[Hg(CN)_2(SCN)]$.

Azida de mercur (I), $Hg_2(N_3)_2$, precipită prin amestecarea unei soluții de acid hidrazoic sau de azidă de amoniu cu o soluție de azotat de mercur (I). Este o substanță covalentă, albă, fotosensibilă. Prin lovire sau încălzire (~ 270°C) se descompune cu explozie puternică și cu o lumină albastră strălucitoare.

Azida de mercur (II), $Hg(N_3)_2$, se prezintă în două modificații, notate α și β. *Modificația* β se obține din acțiunea acidului hidrazoic asupra unei suspensii de HgO în apă. Este una din operațiile preparative cele mai periculoase, din cauza extremei ușurințe cu care explodează. *Modificația* α se obține prin amestecarea unei soluții saturate de $HgCl_2$ cu o soluție, slab acidulată cu HN_3, ce conține cantitatea echivalentă de NaN_3. Modificația α este mai puțin sensibilă; poate fi uscată și chiar fărîmițată grosier, fără să explodeze. Prin recristalizarea formei α din apă sau acetonă se obține un amestec din cele două modificații și se poate produce o explozie spontană. Forma α se prezintă în prisme bine formate, aparținînd, probabil, sistemului romboedric. Forma β formează cristale aciculare și se deosebește de forma α nu numai prin caracterul mult mai exploziv dar și prin proprietățile optice (este birefringentă).

10.3.5.7. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

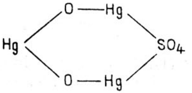
Sulfatul de mercur (I), Hg_2SO_4, se poate prepara prin acțiunea acidului sulfuric asupra unui exces de mercur, sau prin precipitare dintr-o soluție de $Hg_2(NO_3)_2$ cu acid sulfuric diluat sau cu o soluție de sulfat de sodiu. Prin electroliza unei soluții de acid sulfuric cu un anod de mercur se separă cristale incolore mari, monocline, de Hg_2SO_4. Sulfatul de mercur (I) este greu solubil în apă, sub acțiunea căreia se transformă treptat în sare bazică insolubilă, de culoare galbenă-verzuie.

Sulfatul de mercur (II), $HgSO_4$, se poate prepara din acțiunea unui exces de acid sulfuric concentrat asupr mercurului; temperatura ridicată (~ 150°C) favorizează reacția. Excesul de H_2SO_4 se elimină prin evaporare, cînd are loc, totodată, transformarea sulfatului de mercur (I), eventual format, în $HgSO_4$. Cu randament aproape 100% se formează sulfatul de mercur (II)

din acțiunea acidului sulfuric asupra trifluoroacetatului de mercur (II), dizolvat în acid trifluoracetic.

Sulfatul de mercur (II) se prezintă în cristale rombice incolore, stabile la lumină. Cu apă puțină formează monohidratul, $HgSO_4 \cdot H_2O$, care se prezintă, de asemenea, în cristale rombice incolore și transparente. Cu apă mai multă se formează un sulfat bazic de culoare galbenă, greu solubil, ce corespunde formulei $HgSO_4 \cdot 2HgO$. Acesta prin încălzire devine roșu; termocromismul (schimbarea culorii prin ridicarea temperaturii) este o caracteristică a majorității compușilor mercurului. Și sulfatul de mercur (II) se colorează prin ușoară încălzire în galben, apoi în roșu-brun, iar la temperatură mai ridicată se descompune în Hg, SO_2 și O_2.

Studiul roentgenografic al sulfatului bazic $HgSO_4 \cdot 2HgO$ a dus la concluzia că acesta este o sare de *mercur-oxoniu*:



alcătuită din cationi $(Hg_3O_2)^{2+}$ care formează straturi tridimensionale nesfîrșite, iar ionii SO_4^{2-} se află în golurile rețelei de cationi. Distanța Hg $\longleftrightarrow$ O = = 2,01 Å corespunde cu cea calculată (2,09 Å) pentru o legătură covalentă.

Sulfatul de mercur (II) formează numeroși compuși de adiție cu NH_3, NH_2OH, N_2H_4, HHal, $HgCl_2$, HgS, HgO și cu diferiți liganzi organici. Cu sulfații metalelor alcaline formează sulfați dubli, ca de exemplu $3HgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Sulfatul de mercur (II) se întrebuințează drept catalizator la obținerea acetaldehidei prin adiție de apă la acetilenă. Uneori se întrebuințează și la obținerea altor compuși ai mercurului.

Azotatul de mercur (I), $Hg_2(NO_3)_2$, se formează din acțiunea acidului azotic diluat asupra unui exces de mercur metalic. În reacția dintre Hg și NO_2 se poate forma fie un amestec de azotit și azotat de mercur (I), fie numai azotat de mercur (I):

$$4Hg + 6NO_2 \longrightarrow Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2(NO_2)_2 + 2NO$$

$$2Hg + 2NO_2 + O_2 \longrightarrow Hg_2(NO_3)_2$$

Din soluție apoasă cristalizează dihidratul, $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, sub formă de cristale monocline incolore, care topesc la 70°C cu parțială descompunere. Cercetările cu raze X au arătat că dihidratul conține cationi liniari $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$.

Azotatul de mercur (I) se dizolvă ușor în apă, cu reacție acidă, din cauza hidrolizei. Prin diluare cu apă precipită săruri bazice. Prezența unei cantități suficiente de acid azotic împiedică hidroliza. Azotatul de mercur este singurul compus al mercurului (I) care formează săruri duble, în special cu azotații metalelor divalente, de tipul $2Hg_2(NO_3)_2 \cdot M^{II}(NO_3)_2$.

Soluțiile de azotat de mercur (I) au o acțiune reducătoare puternică. Pentru a împiedica oxidarea sub acțiunea oxigenului din aer, soluțiile se păstrează pe mercur metalic.

Azotatul de mercur (II), $Hg(NO_3)_2$, se formează din acțiunea unui exces de acid azotic concentrat asupra mercurului, a oxidului de mercur (II) sau a azotatului de mercur (I). Din soluție apoasă cristalizează *hidratul* $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$. Prin uscare în exicator pe CaO (timp de cîteva săptămîni), în absența luminii, acesta se transformă în *hemihidrat*, $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$, care este foarte higroscopic. Prin încălzire, octahidratul se transformă întîi în dihidrat și prin încălzire mai departe trece în sare bazică $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO$.

Azotatul de mercur poate fi păstrat în soluție numai în prezența unei cantități suficiente de acid azotic, deoarece, ca toate sărurile solubile de mercur, este scindat hidrolitic cu formare de săruri bazice greu solubile, de culoare galbenă. Hidroliza merge pînă la formare de HgO și HNO_3, dacă diluția este mare.

Azotatul de mercur (II) servește ca materie primă pentru a obține majoritatea combinațiilor mercurului (II).

Carbonatul de mercur (I), Hg_2CO_3, precipită dintr-o soluție de sare de mercur (I) prin adăugare unui carbonat alcalin neutru sau acid. La început precipitatul este alb, dar devine imediat galben, din cauza hidrolizei. Se descompune ușor la temperatura obișnuită în HgO, Hg și CO_2; descompunerea este accelerată prin încălzire.

Carbonatul de mercur (II), $HgCO_3$(?), nu s-a izolat pînă în prezent. Se formează, probabil, alături de urme de $Hg(HCO_3)_2$ la trecerea îndelungată, în absența luminii, a unui curent de CO_2 printr-o suspensie apoasă de HgO proaspăt preparat. Din acțiunea carbonaților alcalini, neutri sau acizi, asupra unei soluții azotice de $Hg(NO_3)_2$ precipită carbonați bazici, de culoare portocalie sau brună: $2HgCO_3 \cdot HgO$; $HgCO_3 \cdot 2HgO$; $HgCO_3 \cdot 3HgO$.

10.3.5.8. COMBINAȚII COMPLEXE

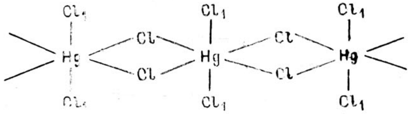
Se cunosc puține combinații complexe ale mercurului (I), din cauza tendinței de disproporționare a ionului Hg_2^{2+} și mai puțin din cauza slabei tendințe a acestui ion de a forma complecși. S-au obținut cîțiva complecși ce conțin atom donor oxigen, cum sînt speciile: $[Hg_2(P_2O_7)_2]^{6-}$ și $[Hg_2(P_2O_7)OH]^{3-}$ în care cifra de coordinație a ionului Hg_2^{2+} este patru. Dintre liganzii cu azot s-a obținut un complex bine definit numai cu *anilina*, $[Hg_2C_6H_5NH_2]^{2+}$, care este suficient de stabil.

În contrast cu ionul Hg_2^{2+}, ionul Hg^{2+} are o tendință foarte accentuată de a forma combinații complexe cu liganzi ce conțin diferiți atomi donori: halogeni, N, C, S, P, As, O. Din acest punct de vedere, mercurul se apropie mult de metalele tranziționale. Cifra de coordinație cea mai caracteristică a mercurului (II) este doi (legături *sp*), ducînd la complecși cu structură liniară, și patru (legături sp^3), cu formare de complecși tetraedrici. Se cunosc însă și complecși octaedrici, precum și pentacoordinați. Legătura mercur-ligand este predominant covalentă, în deosebi în complecșii dicoordinați.

Cu halogenii mercurul formează speciile $[HgX]^+$, HgX_2, $[HgX_3]^-$ și $[HgX_4]^{2-}$, iar cu pseudohalogenii formează specii similare, cum sînt $[Hg(CN)_3]^-$,

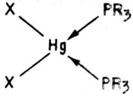
$[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Hg(SCN)_3]^-$, $[Hg(SCN)_4]^{2-}$. Se pot forma și ioni complecși micști de tipul $[HgX_2Y]^-$; $[HgX_2Y_2]^{2-}$ sau $[HgX_3Y]^{2-}$, în care X și Y sînt halogeni sau pseudohalogeni diferiți, ca de exemplu $[HgI_2Br_2]^{2-}$ sau $[Hg(CN)_2SCN]^-$.

În complecșii de tipul $[HgX_3]^-$ mercurul este numai aparent tricoordinat. Studiul cu raze X a compusului $Cs[HgCl_3]$ a arătat că acesta are o structură tip perovskită, fiind clădit din octaedrii distorsionați $HgCl_6$. Deformarea octaedrilor este în așa fel încît doi atomi de clor sînt mult mai apropiați decît ceilalți. O structură similară găsim și în compusul $K_2[HgCl_4] \cdot H_2O$, care este alcătuit din lanțuri de octaedre $HgCl_6$:

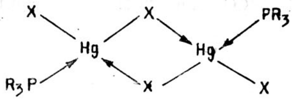


cu distanțele $Hg-Cl_1$ mult mai scurte decît celelalte.

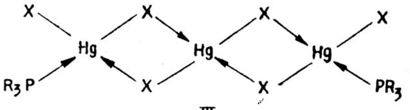
Halogenurile HgX_2(X = Cl, Br, I) formează cu fosfinele sau cu arsinele terțiare combinații complexe de următoarele cinci tipuri: $[HgX_2(R_3P)_2]$, $[(HgX_2)_2(R_3P)_2]$, $[(HgX_2)_3(R_3P)_2]$, $[(HgX_2)_4(R_3P)_2]$ și $[(HgX_2)_2(R_3P)_3]$. Compuși stabili de tipul I se obțin numai de la triarilfosfine și posedă o configurație tetraedrică, ca și compușii, bine cristalizați, de tipul II și III, numai că aceștia din urmă sînt compuși *bi*-, respectiv *tri*nucleari, cu *punți de halogen*:



I

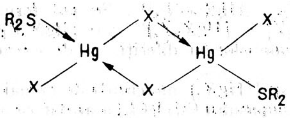


II

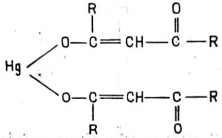


III

Cu *orto*-fenilen-*bis*-dimetilarsina formează complecși neelectroliți de forma $[Hg(diars)X_2]$, în care atomii de metal sînt coordinați tetraedric cu doi atomi de arsen și doi atomi de halogeni. Cu tioeterii formează complecși monomeri de tipul $(R_2S)_2 \cdot HgX_2$, precum și complecși dimeri de tipul $R_2S \cdot HgX_2$ (X = = Cl, Br, J), cu următoarea structură:



Se cunosc complecşi tetraedrici ai mercurului (II) cu oxoanioni: $[Hg(NO_3)_4]^{2-}$, $[Hg(NO_2)_4]^{2-}$, $[Hg(C_2O_4)_2]^{2-}$, $[Hg(SO_3)_2]^{2-}$ etc. Cu β-dicetonele mercurul (II) nu formează chelaţi obişnuiţi, ci enolaţi de forma:



Mercurul (II) formează complecşi cu diferite amine şi afinitatea pe care o manifestă în soluţie apoasă pentru liganzi cu azot depăşeşte pe cea a metalelor tranziţionale. În afară de ammine complexe de tipul $[Hg(NH_3)_2]X_2$, se formează şi tetrammine, cum este de exemplu $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$. Cu etilendiamina formează ionul $[Hg\,en_3]^{2+}$, în care Hg(II) are o înconjurare octaedrică.

Se cunosc complecşi ce conţin legătură Hg(II)-metal, cum sînt, de exemplu, $HgFe(CO)_4$ sau $(Ph_2MeAs)_3Rh(HgCl)Cl_2$ (*Nyholm, R.S.* şi *Vrieze, K.*, 1965).

11

GRUPA III A
(B, Al, Ga, In, Tl)

Caractere generale. Această grupă cuprinde elementele B, Al, Ga, In și Tl, care au trei electroni de valență, și anume doi în orbitalul *s* și unul în orbitalul *p* (v. tabelul 11.1). În ce privește stratul penultim, acesta este diferit; astfel, pe cînd la bor și aluminiu, acesta are o configurație de gaz nobil (He, respectiv Ne), în cazul elementelor următoare (Ga, In, Tl) are o configurație de 18 electroni. Această deosebire va influența, după cum se va vedea, comportarea unora dintre compușii acestor metale.

Dintre aceste elemente numai borul are un caracter nemetalic, pe cînd aluminiul și celelalte elemente prezintă un caracter net metalic. Contrastul dintre primul element și celelalte este mai pronunțat în această grupă decît în grupa IV, unde se observă o variație regulată în ce privește scăderea caracterului electronegativ de la elementul cel mai ușor pînă la cel mai greu.

În mod tradițional elementele ușoare au fost caracterizate ca specii unice, deoarece comportarea lor chimică se diferențiază în mod semnificativ de ceilalți membri din grupa respectivă, iar printre acestea borul ocupă un loc special. De fapt, în decursul acestui secol, chimia borului a contribuit cu probleme majore, atît din punct de vedere sintetic cît și structural și teoretic. Astfel, cercetările lui *Alfred Stock* și a școalei sale, în domeniul chimiei hidrurilor borului, rămîn clasice în sinteza și caracterizarea acestor compuși.

Din punct de vedere structural, borul este mai deosebit decît ori care alt element și tipul de structură variază de la tricoordinat plan, la tetracoordinat tetraedric, la poliedric. Prin complexitatea lor structurală diferitele modificații ale borului elementar se pot compara numai cu anumiți compuși intermetalici.

Chimia borului a contribuit în mod deosebit la dezvoltarea teoriilor asupra legăturii chimice. În mod special interpretarea structurii diboranului și a hidrurilor superioare a necesitat o revedere a teoriei legăturii covalente, în termeni mai generali, care să cuprindă conceptul de legătură bielectronică multicentrică.

Marea majoriate a compușilor acestor elemente conține elementul în stare de oxidare trei. În cazul taliului însă, compușii cei mai stabili și mai bine caracterizați sînt aceea în care Tl este în stare de oxidare I. Această

Tabelul 11.1

Proprietățile fizice ale elementelor din grupa III A

Element. / Proprietate	Bor B	Aluminiu Al	Galiu Ga	Indiu In	Taliu Tl
Numărul atomic (Z)	5	13	31	49	81
Masa atomică	10,811	26,98 15	69,72	114,82	204, 37
Compoziția izotopică (%)	11(81,28) 10(18,72)	27(100)	69(60,5) 71(39,5)	115(95,77) 113(4,23)	205, 203, 206 207, 208, 210
Configurația electronică	$[He]2s^22p$	$[Ne]3s^23p$	$[Ar]3d^{10}4s^24p$	$[Kr]4d^{10}5s^25p$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p$
Structura cristalină	α romboedric α patratic	c.f.c.	ortorombic (pseudotetragonal)	tetragonală f.c.	α hex. β c.f.c.
Volum atomic la 20°C ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	4,6	10,0	11,8	15,7	17,2
Densitatea la 20° ($g \cdot cm^{-3}$)	2,34	2,70	5,91	7,31	11,85
Raza atomică (Å)	0,98	1,43	1,41	1,66	1,71
Raza covalentă (Å)	0,82	1,18	1,26	1,44	1,48
Raza ionică (Å)					
M^{3+}	—	0,51	0,62	0,81	0,95
M^{+}	—	—	—	—	1,47
Duritatea (Scara Mohs)	9,3	2,6	1,2—1,5	1,1—1,2	1,5
Temperatura de topire (°C)	2250±50	660,2	29,3	157	304
Temperatura de fierbere (°C)	—	2450	2237	2000	1457
Căldura specifică la 20° ($cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$)		0,214	0,079	0,057	0,031
Rezistivitatea la 0°C ($\mu\Omega \cdot cm$)		2,63	53	8,37	17,60
Electronegativitatea					
(Pauling)	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
(Allred-Rochow)	2,01	1,61	1,81	1,78	2,04
Potențialul de ionizare (eV)					
$M \longrightarrow M^+ + e^-$	8,30	5,98	6,00	5,79	6,11
$M^+ \longrightarrow M^{2+} + e^-$	25,15	18,82	20,43	18,79	20,32
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + e^-$	37,92	28,44	30,6	27,9	29,7
Potențialul normal E_0(V)					
M^{3+}/M		−1,67	−0,53	−0,34	+0,72
M^{+}/M					−0,34
Abundența elementelor în scoarța terestră în % de greutate. (parametri Clark)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	7,51	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

tendință a unor elemente grele de a forma compuși stabili în care valența elementului este cu două unități mai mică decît valența grupei, a fost recunoscută pentru prima oară de *Sidgwick* și atribuită prezenței *perechii de electroni inerți*. Acest termen se referă la rezistența unei perechi de electroni *s* pentru a fi cedată sau să participe la formarea unor legături covalente.

Existența compușilor taliului (I) se explică după Sidgwick, prin aceea că electronii 6*s* ai atomului de taliu trebuie să devină inerți și formează un strat închis, întocmai ca și stratul 1*s* al atomului de heliu. Electronul 6*p* al atomului de taliu se comportă mai mult sau mai puțin ca electronul 2*s* în atomul de litiu, sau ca electronul *4s* din atomul de cupru, în stare de oxidare I.

Cu excepția borului, toate celelalte elemente din această grupă formează compuși în stare de oxidare mai mică decît III. Astfel, Al, Ga și In formează compuși în stare de oxidare I, însă constituția acestora nu se cunoaște.

După cum se poate vedea din tabelul următor (11.1) în care sînt trecute cîteva din proprietățile fundamentale ale acestor elemente primul potențial de ionizare al borului este destul de mare (8.30 e*V*) iar celelalte două au valori și mai mari.

Energia totală necesară pentru a rezulta ioni B^{3+} este mult prea mare pentru a fi compensată de energiile de rețea ale compușilor ionici, sau de hidratare ale acestor ioni în soluție. În consecință o simplă cedare de electroni, pentru a forma cationi, nu se întîlnește în chimia borului. Într-adevăr formarea legăturilor covalente este de importanță deosebită și compușii borului se aseamănă, în ce privește proprietățile și relațiile, cu acei ai altor nemetale, în special cu compușii siliciului.

În ce privește celelalte elemente, în starea de oxidare III, ele formează compuși în care legăturile au sau caracter ionic sau covalent.

Hibridizarea trigonală este caracteristică borului, dar mult mai puțin decît la ori care dintre celelalte elemente. De asemenea este caracteristic pentru bor formarea de compuși cu ciclu aromatic. Hibridizarea tetraedrică este comună tuturor acestor elemente, dar pe cînd borul formează multe combinații complexe tetraedrice, celelalte elemente au tendința de a forma complecși, adoptînd o hibridizare octaedrică. Tendința de a forma complecși tetraedrici, care scade de la bor la indiu, reapare la taliu, probabil pentru că prezența unei perechi de electroni inerți, în atomul de taliu, îl face să devină mai degrabă tetracoordinat decît hexacoordinat.

De asemenea este caracteristic pentru această grupă formarea de compuși cu deficiență în electroni, conținînd legături tricentrice. În special borul formează mulți compuși de acest tip, din care fac parte hidrurile și borohidrurile. Aluminiul și galiul formează compuși cu legături tricentrice, însă este mai puțin sigur dacă asemenea structuri pot fi atribuite unor compuși ai indiului și taliului. Pe cînd trihalogenurile și derivații trialchilici ai borului sînt monomeri, compușii corespunzători ai aluminiului sînt dimeri și conțin legături tricentrice.

11.1. BORUL

11.1.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Dacă boraxul a fost cunoscut încă de către babilonieni și egipteni, în schimb cunoștințele despre borul elementar se datoresc lucrărilor lui *H. Davy* (1807). Borul este puțin răspîndit în scoarța pămîntului ($1,4 \cdot 10^{-3}$) și numai sub formă de combinații cu oxigenul. S-a separat în special în cristalizările ultime ale magmei pămîntului în turmaline (alumino-silicați complecși, care conțin aproximativ 10% B). Sub formă de acid boric, $B(OH)_3$, se găsește în apa izvoarelor calde și în regiunile vulcanice (ca Sassolin, la Sasso în Toscana).

Cea mai mare parte din acidul boric, degajat în atmosferă odată cu emanațiile vulcanice, a fost captat de oceane, iar puțin s-a concentrat în bazine închise pe continente. Atunci cînd concentrarea a avut loc în regiuni aride, au rezultat zăcăminte bogate de borați, ca acele găsite în S.U.A. (California).

Dintre numeroșii borați, care se găsesc în natură ca minerale, fac parte: *boraxul* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ sau $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$, *kernitul* $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ sau $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, *borocalcitul* $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, *colemanitul* $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, *ulexitul*, $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$.

11.1.2. METODE DE OBȚINERE

Obținerea borului cristalin în stare de mare puritate prezintă dificultăți considerabile din cauza reactivității borului.

În general metodele de obținere ale borului pot fi clasificate în patru grupe mari. Trei dintre acestea folosesc reducerea compușilor borului cu metale sau diferiți agenți (CaH_2, CaC_2 etc.,), cu hidrogen și prin electroliză (topituri de borați sau fluoroborați).

Cea de a patra categorie are la bază descompunerea termică a unor compuși ai borului (hidruri, borohidruri, halogenuri, boruri etc.)

Astfel se poate obține, în cantități mici, fie prin descompunerea termică a triiodurii, BI_3 la 800°—1000°, pe un filament de tantal sau wolfram (sub formă de monocristale, — romboedri, *L.V.McCarty*, *I.S. Kasper*, *F.N. Horn*, *B.F. Fecker* și *A.E. Newkirk*) sau trecînd un amestec de vapori de BBr_3 (foarte pură) și H_2 peste un filament de tantal sau wolfram încălzit la 1200°—1400° (monocristale ale modificației tetragonale).

În cantități mai mari, însă de o puritate mai redusă (95—98%) și în stare amorfă se poate obține, sub forma unei pulberi brune, prin încălzirea oxidului sau fluoroboratului de potasiu cu Na, K, Mg, Ca:

$$B_2O_3 + 3Mg = 2B + 3MgO$$

$$KBF_4 + 3K = B + 4KF$$

Chiar după îndepărtarea impurităţilor, prin spălare la cald cu HCl, HF şi hidroxid alcalin nu se poate obţine în stare pură. Acest produs poate conţine pe lîngă puţin bor cristalin, oxizi şi boruri.

11.1.3 PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

Borul cristalin există în patru modificaţii alotrope, dintre care trei au structura bine cunoscută, iar cea de a patra incomplet determinată. Alte modificaţii nu sînt încă precis identificate.

Unitatea de bază a tuturor modificaţiilor borului cristalin (ca şi a compuşilor bogaţi în bor, cu care sînt strîns înrudiţi) este icosaedrul cu 12 atomi (fig. 11.1). (poliedru cu 12 vîrfuri, cu cinci muchii şi cinci feţe, care se întîlnesc în fiecare vîrf; cele 30 de muchii definesc douăzeci de feţe-triunghiuri echilaterale).

Atomii de bor manifestă o tendinţă accentuată de a se grupa formînd structuri rigide de icosaedri legaţi între ei tridimensional, lăsînd însă goluri interstiţiale, în care pot fi incluşi atomi străini.

În borul α-romboedric, adică modificaţia alotropă, care se obţine la o temperatură puţin sub 1100°C, icosaedrii se aranjează într-o formă destul de simplă, analogă modului de aranjare cubică compactă a sferelor, însă puţin deformată (fig. 11.2).

Icosaedrii sînt legaţi parţial prin legături normale, iar parţial prin legături aşa zise centrale sau delta (Δ), care sînt mai slabe, pentru că sînt ma lungi decît legăturile obişnuite. Aceste puncte vulnerabile explică instabilitatea chimică a acestei forme polimorfe la temperatură ridicată, care la aproximativ 1500°C trece în forma β mai stabilă (borul β-romboedric se obţine prin cristalizarea borului topit). Celula acestei forme alotrope este extrem de complexă, deoarece conţine 108 atomi (nu necesar, icosaedrii). Ea este formată din icosaedrii B_{12}, legaţi împreună, cu legături B—B între ei.

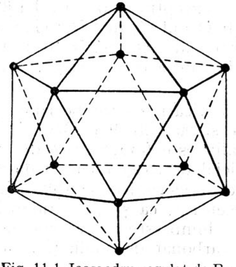


Fig. 11.1. Icosaedru regulat de B_{12}.

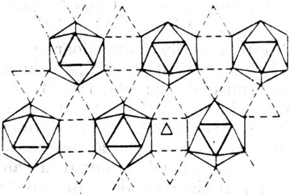


Fig. 11.2. Bor romboedric (legături Δ).

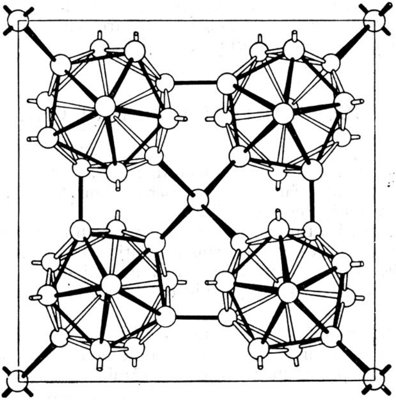


Fig. 11.3. Bor patratic.

A treia modificaţie a borului în ordinea importanţei, α-patratic, care se obţine prin reducerea BBr_3 cu H_2 pe un filament de tantal la 1300°C, este forma cunoscută de mai de mult şi cea mai intens studiată (fig. 11.3).

Aceasta are doi atomi de bor izolaţi pentru fiecare ansamblu B_{12} de patru icosaedrii, ceea ce conduce la o celulă de 50 de atomi. Fiecare icosaedru este legat într-o reţea tridimensională prin 12 legături externe, una pentru fiecare atom de bor; zece dintre acestea sînt legături directe intericosaedrice şi două sînt efectuate prin doi atomi de bor interpuşi, fiecare formînd patru legături. Această modificaţie, care se întîlneşte în cazul monocristalelor de bor, se aseamănă îndeaproape cu $\alpha-AlB_{12}$.

Încă nu este posibil de a cunoaşte cu siguranţă domeniile de stabilitate ale diferitelor modificaţii ale borului, cu excepţia poate a celei β-romboedrice. Această problemă este complicată de faptul că, în diferitele procese de preparare şi depunere, probabil predomină mai degrabă factorii cinetici decît cei termodinamici. Chiar şi punctul de topire este nesigur, valoarea cea mai probabilă fiind $2250 \pm 50°$.

Aceste modificaţii au culoare neagră (modificaţia α—romboerdică există şi sub formă de cristale roşii), luciu metalic şi duritate 9,3 *(Mohs)*. Borul este un semiconductor electric. Borul cristalin este foarte inert din punct de vedere chimic. Astfel este atacat superficial de oxigen numai dacă este încălzit la incandescenţă. Acizii fluorhidric şi clorhidric concentraţi nu-l atacă nici la fierbere, iar acidul azotic concentrat, ca şi alţi oxidanţi nu-l atacă decît superficial şi numai la cald; în schimb este atacat energic prin topire cu peroxid de sodiu sau amestec de carbonat de sodiu şi azotat de potasiu.

11.1.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Borul este folosit în industria oțelurilor (în general sub formă de ferobor, aliaj de Fe și B cu 10—20% B), fie prin introducerea lui în masa aliajului, ceea ce imprimă o creștere a rezistenței la rupere, fie superficial, pentru a ameliora duritatea (0,001—0,003% B). Se utilizează, deasemenea, în tehnica nucleară, datorită puternicii acțiuni de captură pentru neutroni termici.

11.1.5. COMPUȘII BORULUI

Atomul de bor are cinci electroni, iar starea fundamentală este ^2P. Pe baza acesteia, valența ar conduce la o chimie a borului monovalent. Specii ale borului monovalent, ca de exemplu, BF, au fost, de fapt, observate numai la temperaturi foarte ridicate. În toți compușii de bor izolați, acesta are o valență bazată pe o stare excitată ^4P și prin urmare are starea de oxidare III.

În condițiile obișnuite ale unei reacții chimice, atomul de bor nu cedează electroni și deci nu poate exista sub formă de ioni simpli pozitivi.

Toți cei trei electroni, din stratul de valență al borului, sînt folosiți la formarea de legături covalente, de exemplu: BF_3, $B(CH_3)_3$. Cei trei electroni pot forma trei orbitali, prin hibridizarea unui orbital *s* cu doi orbitali *p* (orbitali de legătură sp^2). Acești orbitali sînt situați în acelaș plan și formează între ei unghiuri de 120°C (în limita erorilor experimentale). Orbitalul *pz*, rămas vacant este orientat perpendicular pe planul orbitalilor hibridizați. În virtutea orbitalului *pz*, de energie joasă, compușii tricoordinați ai borului sînt molecule acceptoare de electroni. Experimental, această proprietate acceptoare va fi observată numai dacă liganzii sînt foarte voluminoși sau dacă legătura π este suficient de eficace pentru a scoborî energia structurii tricoordonate sub aceea a oricărui complex tetracoordinat.

În cazul formării unui complex tetracoordinat geometria se modifică devenind tetraedrică sau aporape tetraedrică. Astfel, în cazul reacției dintre BF_3 și F^- rezultă structura tetraedrică BF_4^-. Aici toți orbitalii lianți sînt echivalenți și hibridizarea este analoagă cu aceea din CH_4, CF_4 etc. Dacă ligandul donor nu este identic cu liganzii din BX_3, atunci orbitalii lianți nu pot fi echivalenți, ca de ex. în $F_3BN(CH_3)_3$ și $H_2BN(CH_3)_2^+$. Pe baza studiilor fizice, privind compușii dintre BH_3 și molecule organice donoare, s-a conchis că hibridizarea variază între sp^2 și sp^3. Totuși, chiar în cazurile în care liganzii sînt neechivalenți, studiile structurale au arătat că unghiurile dintre orbitali nu diferă semnificativ de acelea din tetraedru. Ceea ce este remarcabil, din datele structurale ale acestor complecși este creșterea consecventă a distanței legăturii B*X*, trecînd dela structura trigonală BX_3 la cea tetraedrică din complecși.

11.1.5.1. HIDRURI

Chimia hidrurilor borului a început cu cercetările clasice ale lui *Alfred Stock*, care între 1904 și 1936 a preparat și caracterizat chimic șase dintre hidrurile cunoscute azi, dezvoltînd o tehnică experimentală de manipulări în vid înalt, pentru compuși sensibili la oxigen și umiditate.

Astfel, *Stock*, folosind reacția dintre borura de magneziu MgB_2 și o soluție apoasă de acid clorhidric, a obținut un amestec gazos, care pe lîngă hidrogen, mai conținea o serie de compuși volatili, sensibili la aer și foarte activi din punct de vedere chimic (unii se aprindeau spontan). Datorită faptului că a utilizat o soluție apoasă de acid, compușii cei mai sensibili la umiditate s-au descompus, rămînînd numai aceia care hidrolizau mai greu. În amestecul brut predomina B_4H_{10}, cu mici cantități de B_5H_9, B_6H_{10}, B_2H_6 (ca produs de descompunere a hidrurilor superioare) și urme de $B_{10}H_{14}$. *Stock* a izolat compușii puri, pe care i-a denumit borani, și a stabilit formulele și unele proprietăți fizice și chimice.

Un pas înainte, spectaculos, privind sinteza B_2H_6 a fost făcut de *Schlesinger, Brown, Burg, Sanderson* și colaboratorii lor prin găsirea unor metode bazate pe reducerea trihalogenurilor de bor cu hidruri metalice binare sau ternare ca LiH, NaH, $NaBH_4$, $LiAlH_4$ etc.

Astfel, pe cînd prin *metoda lui Stock* cea mai simplă hidrură izolată, diboranul, se obținea numai cu un randament foarte scăzut, ca produs de descompunere a boranilor superiori, azi diboranul se obține direct și servește ca materie primă pentru obținerea tuturor hidrurilor superioare.

Cea mai simplă hidrură de bor, BH_3, există numai în echilibru cu dimerul său, diboranul B_2H_6. În cazul echilibrului:

$$B_2H_6 \rightleftharpoons 2BH_3$$

constanta de echilibru ar avea valoarea $1{,}63 \cdot 10^{-5}$, la 155° și 1 atm., iar căldura de disociere o valoare cuprinsă între 28 și 38,3 kcal/mol. Ușurința cu care are loc dimerizarea, marchează deficiența electronică mare, prezentă, în compusul BH_3, la atomul de bor cu configurația sp^2. Această deficiență în electroni, este o consecință directă a faptului că atomii de hidrogen legați nu au electroni neparticipanți capabili pentru legături inverse (donor-acceptor), ca în cazul halogenurilor de bor.

În general aducții *acid-bază-Lewis* ai BH_3 rezultă printr-o scindare simetrică a diboranului:

$$B_2H_6 + 2:L \longrightarrow 2L^+ - BH_3^-$$

Fixarea unui ion de hidrură, H^-, la BH_3 are loc în cazul formării tetrahidruroboratului:

$$2MH + B_2H_6 \longrightarrow 2M^+BH_4^-$$

$$(M = \text{Li, Na, K, etc.})$$

Ionul tetraedric BH_4^- este isoelectronic cu metanul. Reacția dintre diboran și monoxid de carbon, conduce la un borancarbonil, cu o stabilitate moderată, isoelectronic cu ionul acetilin CH_3CO^+:

$$B_2H_6 + 2CO \longrightarrow 2H_3B^- - C \equiv O^+$$

O serie de cercetări au stabilit o aranjare lineară B—C—O și o configurație tetraedrică a borului. Existența, pe de o parte a compusului H_3BCO și pe de altă parte neexistența altor aducți cu CO la borul trigonal sugerează că molecula H_3BCO este stabilizată într-un mod care permite atomilor de hidrogen să joace un rol unic. Dacă hidrurile BH_3 și $B_2H_7^-$ nu au putut fi obținute, în schimb, au fost găsite multe metode pentru prepararea în laborator și industrială a diboranului.

Primul procedeu de laborator eficace a apărut, în literatura de specialitate, în 1947. Astfel, sinteza semnalată de *Finholt, Bond* și *Schlesinger* s-a bazat pe reacția dintre BCl_3 și $LiAlH_4$:

$$3LiAlH_4(sol) + 4BCl_3(sol) \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} 2B_2H_6(g) + 3LiCl(s) + 3AlCl_3(sol.)$$

Deoarece $LiAlH_4$ poate fi sintetizată direct din LiH și $AlCl_3$ procesul poate fi considerat, în general, ca o sinteză din LiH și BCl_3, în prezență de $AlCl_3$, ca agent solubilizant pentru LiH:

$$12LiH + 4BCl_3 \xrightarrow[AlCl_3]{(C_2H_5)_2O} 2B_2H_6 + 12LiCl$$

Această ecuație totală are o largă semnificație, prin aceea că sugerează sinteza diboranului printr-un proces de schimb anionic, de forma generală:

$$6MH + 2BX_3 \longrightarrow B_2H_6 + 6MX$$

Dacă sinteza are loc într-un solvent, ca de exemplu un eter, reacția este accelerată de prezența unui reactiv, care ar solubiliza hidrurile metalice, insolubile în mod normal. Pot fi folosiți o varietate de agenți solubilizanți, care formează hidruri metalice complexe. În absența unui solvent, sînt necesare temperaturi ridicate, pentru ca procesul să ducă la bun sfîrșit.

Astfel, *Hurd* descrie un procedeu, în care se trece un amestec gazos de H_2 și halogenuri de bor printr-un strat de metal activ (metale alcaline, Mg, Zn, Al) la 200—400°C, cînd se obține diboran și monohalogenoboran. O variantă folosește un aliaj de compoziție Al_2Cu la 450°C (*Mjkheeva, Dymova*, 1957).

Sinteza directă a diboranului din B_2O_3 și H_2, în prezență de $AlCl_3$ și Al are loc la temperaturi peste 150° și la presiunea de 750 atm.

Brown (1958) a pus la punct o metodă bazată pe reacție, la temperatura camerii, dintre un *acid Lewis* tipic, BF_3 și o borohidrură metalică, $NaBH_4$, folosind ca solvent un polieter, anume dimetileterul dietilenglicolului *(diglyme)*.

$$3NaBH_4 + 4BF_3 \xrightarrow{polieter} 2B_2H_6 + 3NaBF_4$$

În acest procedeu se adaugă soluția de $NaBH_4$ în polieter la aceea de BF_3 în acelaș solvent, deoarece dacă se procedează invers, atunci se formează compusul $NaBH_4 \cdot BH_3$ și nu se degajă B_2H_6.

Alte variante ale acestui procedeu folosesc KBH_4 sau $LiBH_4$, precum și alți solvenți.

În ce privește hidrurile superioare, după cum s-a spus mai înainte, cercetările lui *Stock* au condus la caracterizerea următorilor cinci compuși: B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, și $B_{10}H_{14}$, iar hidrura B_6H_{12} a fost menționată ca probabilă. La sfîrșitul anului 1967 a fost stabilită neîndoielnic existența acestei hidruri (*Lutz, Phillips, Ritter* 1964 și *Games* și *Schaeffer* 1964) și au fost identificate încă alte nouă hidruri. În ordinea cronologică a descoperirii lor, acestea sînt: B_9H_{15} (*Kotlensky* și *Schaeffer*, 1958), $B_{10}H_{16}$ (*Hall, Koski*, 1962), *n*-$B_{18}H_{22}$ (*Pitochelli* și *Hawthorne*, 1962), i-$B_{18}H_{22}$ (*Simpson, Folting, Lipscomb*, 1963), $B_{20}H_{16}$ (*Miller, Muetterties*, 1963; *Miller* și *Forstner*, 1964; *Friedman, Dobrott, Lipscomb*, 1963), B_8H_{12} (*Enrione, Boer, Lipscomb*, 1964), B_8H_{18} (*Dobson, Gaines, Schaeffer*, 1965), *i*-B_9H_{15} (*Dobson, Keller, Schaeffer*, 1965, 1968) și radicalul $B_{10}H_9$ (*Lewis, Kaczmarczyk*, 1966). De asemenea, a fost izolat izomerul B_6H_{10} (*Shore* și *Geanangel*, 1967), iar B_8H_{14}, instabil, numai în cantități mici (*Dobson, Schaeffer*, 1968). Existența heptaboranilor (B_7H_{13} și B_7H_{15}) ca și a hidrurilor, $B_{11}H_{17}$, $B_{15}H_{21}$ și $B_{20}H_{26}$, dedusă numai din datele de spectoscopie de masă, este foarte îndoielnică.

În tabelul următor sînt trecute toate aceste hidruri precum și unele proprietăți fizice, caracteristice.

Tabelul 11.2

Hidruri de bor cunoscute

Formula hidrurii	Tip structural	Nr. unități H_2B	P_t °C	P_f °C	Moment de dipol
B_2H_6		2	−165,5	−92	0
B_4H_{10}	fragment icosaedric	2	−119,9	+16	0,56*D*
B_5H_9	fragment octaedric	0	−46,1	58	2,13 *D*
B_5H_{11}	fragment icosaedric	3	−123,4	63	—
B_6H_{10}	fragment icosaedric	0	−62,3	108	—
B_6H_{12}	fragment icosaedric	?	−82,3	100?	—
B_8H_{12}	fragment icosaedric	0	−20	—	—
B_8H_{14}	—	—	foarte instabil		—
B_8H_{18}	2 tetraborani uniți	2	stabilitate mică		—
n-B_9H_{15}	fragment icosaedric	1	+2,6	—	—
i-B_9H_{15}	—	0	foarte instabil la −30		—
$B_{10}H_{14}$	fragment icosaedric	0	99,7	213	3,5 *D*
$B_{10}H_{16}$	2 unități B_5H_8 unite în vîrf	0	—	—	0
n-$B_{18}H_{22}$	2 fragmente de decaboran unite în pozițiile 5−6′ și 6−5′	0	177	—	—
i-$B_{18}H_{22}$	2 fragmente de decaboran unite în pozițiile 5−6′ și 6−7′	0	—	—	—
$B_{20}H_{16}$	—	0	195−198	—	0

Numărul atomilor de bor din molecula boranilor este indicat printr-un prefix numeric adecvat, iar numărul atomilor de hidrogen printr-un numeral arab corespunzător, așezat între paranteze, imediat după nume (de exemplu B_5H_9 pentaboran (9), B_5H_{11}, pentaboran (11). Numele boranilor se bazează mai mult pe formulă decît pe structură.

Atunci cînd nu sînt cunoscute diferențele între structurile a doi sau mai mulți izomeri, pentru a-i distinge se folosesc prefixele *iso* și *neo* ($i-B_6H_{10}$). Dacă structura este cunoscută atunci se preferă numele structural ($B_{10}H_{16}$, decaboran—16 sau 1,1′ bipentaboran (9)).

Hidrurile superioare ale borului au fost obținute prin piroliza diboranului; pentru lămurirea mecanismului pirolizii s-au depus eforturi considerabile, însă pînă în prezent nu s-a ajuns la rezultate concludente.

O serie numeroasă de lucrări ilustrează diversitatea opiniilor cu privire la detaliile mecanismului.

Se pare că această chimie a boranilor este dominată de multe tipuri de reacții. Una dintre acestea este pierderea sau cîștigul unei grupe BH_3 de către un fragment al unei hidruri de bor. O altă reacție semnificativă ar părea să fie pierderea sau cîștigul de H_2.

Deși mulți cercetători sînt de acord cu scindarea diboranului B_2H_6 pentru a da două grupe BH_3 și combinarea ulterioară a acestora cu B_2H_6 pentru a da B_3H_9, chiar acest concept este pus recent la îndoială și se sugerează mecanismul, care atrage după sine o scindare asimetrică a diboranului în BH_2 și BH_4. Deasemenea a rămas încă deschisă problema primei hidruri stabile care rezultă prin piroliza diboranului și anume dacă aceasta este B_4H_{10} sau B_5H_{11}.

Unele hidruri superioare se prepară prin metode speciale. Astfel, hexaboranul (10) B_6H_{10}, se obține, în cantități mici, prin hidroliza borurii de magneziu cu H_3PO_4 8M (*Timms, Phillips,* 1964) fiind un compus încă greu de preparat.

Un izomer al acestuia, i-B_6H_{10} a fost izolat de către *Shore* și *Geanangel*, (1967) din reacția între compusul $[(CH_3)_4N]B_5H_8$, nou preparat și B_2H_6:

$$[(CH_3)_4N]B_5H_8 + B_2H_6 \longrightarrow i\text{-}B_6H_{10} + [N(CH_3)_4][BH_4].$$

Prin șederea la temperatura camerii trece în n-B_6H_{10} iar prin încălzire în polieter (dimetileter dietilenglicol) se transformă în $B_{10}H_{14}$, cu un randament de 20—30%.

Octaboranul—12, B_8H_{12}, hidrura cea mai puțin obișnuită și mai puțin stabilă a fost obținută prin acțiunea descărcărilor electrice, asupra unui amestec de B_2H_6 și B_5H_9 (în raport de 2:1) în curent de H_2 la presiune joasă (12 mm).

Se pare că metoda cea mai bună este însă aceea indicată de *Dobson Keller* și *Schaeffer* (1968) prin descompunerea i-B_9H_{15} la —35°C (10—15% randament) cînd poate fi ușor separat, din amestecul de reacție ($B_{10}H_{14}$ și n-pentan folosit ca solvent).

Octaboranul—12 este un *acid Lewis monobazic* puternic, formînd compuși de tipul $B_8H_{12} \cdot L$ (în care $L = (C_2H_5)_2O$, $(CH_3)_3N$, H_3CCN)

Prin hidroliză (aproximativ 3 mol · H_2O pentru 1 mol. B_8H_{12}) se obține B_6H_{10}:

$$B_8H_{12} + 3H_2O \longrightarrow B_6H_{10} + B_2O_3 + 9H_2$$

B_8H_{12} reacționează cu diboranul după reacția:

$$2B_8H_{12} + 1/2B_2H_6 \longrightarrow B_9H_{15} + B_{10}H_{14} + 2H_2$$

Octaboranul—14 (B_8H_{14}) a fost obținut în cantități mici din reacția între produsul solid $[(CH_3)_4N][B_8H_x]$ (obținut din reacția între B_8H_{12} și amalgam de sodiu) și HCl la $-78°C$. Se descompune la temperaturi deasupra $-30°C$.

Octaboranul—18 (B_8H_{18}) a fost izolat, sub formă de urme, din reacția între $[(CH_3)_4N]B_3H_8$ și acid polifosforic, în vid, la $-65°C$. Este un compus foarte instabil termic, și în consecință a fost foarte greu de caracterizat.

Nonaboranul—15 (B_9H_{15}) a fost izolat pentru prima dată cu randament foarte scăzut din gazele obținute prin acțiunea descărcărilor electrice asupra diboranului.

Burg și *Kratzer* (1962) l-au obținut, cu un randament de 13%, din reacția la cald între B_5H_{11} și hexametilentetramină cristalină și purificarea ulterioară prin distilare, în vid înalt și cristalizare la temperatură joasă.

Ditter, Spielman și *Williams* (1966) l-au preparat din reacția între B_5H_{11} și B_2H_6, la 25°C și 25 atm. timp de mai multe zile.

Nonaboranul—15 este instabil și se descompune la presiuni joase:

$$B_9H_{15} \longrightarrow B_8H_{12} + 1/2\ B_2H_6$$

Izomerul B_9H_{15} a fost preparat, folosind reacția dintre KB_9H_{15} și HCl lichid în exces la $-80°C$, în tub închis. Din rezidiul solid rămas după evaporarea excesului de HCl, a fost extras *i*-B_9H_{15}, folosind pentan uscat și răcit. Această hidrură se descompune deasupra temperaturii de $-30°$.

S-au obținut compuși de forma $B_9H_{13} \cdot L$, folosind ca liganzi, dietileter, *di- n* butileter sau trifenilfosfină.

Prin refluxarea compusului $B_9H_{13} \cdot O(C_2H_5)_2$ se obține *n*-$B_{18}H_{22}$, cu un randament de 35%.

Decaboranul—16 ($B_{10}H_{16}$) face parte dintre acele hidruri, care se formează prin unirea unor hidruri inferioare cu eliminare de H_2.

Într-adevăr această hidrură a fost obținută prin acțiunea descărcărilor electrice asupra pentaboranului—9, B_5H_9, antrenat de un curent de hidrogen (*Grimes, Wang, Lewin* și *Lipscomb*, 1961). Se mai formează prin iradiere cu neutroni a B_5H_9 (*Hall* și *Koski*, 1962).

Este un compus stabil la aer, care reacționează la temperatura camerii cu HI, dînd B_5H_9 și B_5H_8I.

O comportare neașteptată a acestei hidruri este ușurința cu care se transformă în $B_{10}H_{14}$, sau derivați ai acestuia. Astfel prin iodurarea la 150° se obține $B_{10}H_{14}$ și HI. Prin tratare cu $AlCl_3$ în soluție de CS_2, $B_{10}H_{16}$ se transformă în $B_{10}H_{14}$, fără ca să se formeze H_2 sau HCl. Piridina transformă $B_{10}H_{16}$ și $B_{10}H_{12}(Py)_2$.

Prin hidroliza soluției eterice a sării de trietilamoniu a ionului $B_{20}H_{18}^{2-}$ (obținut prin oxidarea ionului $B_{10}H_{10}^{2-}$, cu Ce^{4+} MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, PbO_2, s-a obținut un amestec de octadecaborani—22, $n-B_{18}H_{22}$ și $i-B_{18}H_{22}$ primul fiind în cantitate mai mare.

Hidrura $n-B_{18}H_{22}$ este un acid monoprotonat puternic, după cum rezultă din reacția:

$$n-B_{18}H_{22} + OH^- \rightleftharpoons n\text{-}B_{18}H_{21}^- + H_2O$$

protonul provenind, probabil, de la un atom de H în punte.

Icosaboranul—16 ($B_{20}H_{16}$) a fost preparat și caracterizat, în mod independent, de către două grupe de cercetători. Astfel *Friedman, Dobrott* și *Lipscomb* au preparat $B_{20}H_{16}$, supunînd acțiunii descărcărilor electrice un amestec de vapori de $B_{10}H_{14}$ și H_2, în timp ce *Miller* și *Muetterties* au obținut această hidrură cu un randament mai mare (10—15%)prin piroliza vaporilor de $B_{10}H_{14}$ la 350°C și 1mm presiune, în prezență de $CH_3HNB(CH_3)_2$ drept catalizator:

$$2B_{10}H_{14} \longrightarrow B_{20}H_{16} - 6H_2$$

Produsul obținut a fost purificat prin sublimare în vid. Structura icosaboranului —16 a fost dedusă din determinări chimice și spectroscopice și stabilită riguros prin studii de difracție de raze X. Structura icosaboranului este unică, printre hidrurile cunoscute, deoarece conține mai puțini atomi de hidrogen decît atomi de bor.

O caracteristică a acestei hidruri este ușurința de a reacționa cu *baze Lewis*, pentru a da aducți stabili de tipul $B_{20}H_{16}-L_2$, de exemplu:

$$B_{20}H_{16}[O(C_2H_5)_2]_2.$$

Aceste reacții explică faptul că $B_{20}H_{16}$ poate fi titrat, în soluție apoasă, ca un acid diprotonat:

$$B_{20}H_{16} + 2H_2O \longrightarrow B_{20}H_{16}(H_2O)_2 \longrightarrow B_{20}H_{16}(OH)_2^{2-} + 2H^+$$

Legătura chimică în hidrurile borului și structura acestora. Hidrurile borului fac parte din acele clase de compuși numite deficiente în electroni (termen azi impropriu); această terminologie se datorește faptului că pentru legătura chimică sînt disponibili mai mulți orbitali atomici decît electroni. Excesul de orbitali atomici față de numărul electronilor este o consecință a faptului că fiecare atom de bor, în stare excitată, are patru orbitali energetici disponibili în stratul de valență ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$), însă numai trei electroni. În felul acesta fiecare atom de bor contribuie, cu un orbital atomic în exces, la structura la care participă, de ex: în cazul diboranului, B_2H_6 există numai 12 electroni de legătură, iar numărul orbitalilor atomici este 14, deci un exces de 2 orbitali. În cazul hidrurilor superioare, excesul de orbitali crește, în funcție de numărul atomilor de bori (4 la B_4H_{10}, 5 la B_5H_9, 10 la $B_{10}H_{14}$ etc.).

Astfel conceptul legăturii bielectronice bicentrice s-a dovedit insuficient pentru a explica legătura chimică în acești compuși și deci a fost necesară o modificare, în sensul găsirii unei scheme de legătură mai puțin curente, care să conducă la folosirea orbitalilor existenți în plus (excedentari), dar să

păstreze încă legătura de doi electroni (bielectronică). Această necesitate a condus pe *Bell* și *Longuet-Higgins* la dezvoltarea conceptului de legătură bielectronică tricentrică, și care a fost apoi extins de *Lipscomb* și colaboratorii la boranii superiori.

Într-o legătură covalentă normală, bielectronică bicentrică, cei doi orbitali atomici participanți interacționează pentru a forma un orbital molecular de legătură (liant), de energie joasă și un orbital molecular de nelegătură (neliant) de energie mai înaltă, cei doi electroni ocupînd orbitalul molecular de legătură (liant). Într-o legătură bielectronică tricentrică, cei trei orbitali atomici componenți se combină pentru a forma un orbital molecular de legătură (liant) și doi orbitali de antilegătură (antiliant), sau un set de orbitali de antilegătură (antiliant), sau un set de orbitali moleculari de legătură, de nelegătură și de antilegătură (lianți, nelianți, antilianți). Cei doi electroni ocupă orbitalul de legătură.

Deși a fost mult timp controversată și plină de incertitudine, astăzi structura diboranului este precis stabilită, pe baza spectrelor în I.R., *Raman*, de difracție de electroni, de rezonanță magnetică nucleară și unele reacții chimice, structură în care cei doi atomi de bor și cei patru atomi de H terminali se află în acelaș plan, în timp ce atomii de H din punte se află într-un plan perpendicular (fig. 11.4). Doi din orbitalii hibrizi sp^3 ai fiecărui atom de bor sînt folosiți pentru formarea legăturilor σ normale cu atomii de H terminali, deci în total opt orbitali se combină pentru a forma patru orbitali de legătură bielectronică bicentrică în care sînt implicați opt electroni. Rămîn astfel patru electroni, patru orbitali atomici hibrizi ai atomilor de bor și doi orbitali ai atomilor de H, pentru construirea sistemului de punte. Acești șase orbitali se pot combina în două seturi de trei, astfel încît fiecare set cuprinde doi orbitali ai borului și unul al hidrogenului, aceste seturi putînd fi considerate independente. Cînd acești trei orbitali atomici se contopesc, rezultă trei orbitali moleculari, dar numai unul dintre aceștia este puternic liant (de legătură).

În felul acesta, fiecare din cele două sisteme *BHB* în punte se poate reprezenta printr-un orbital molecular de legătură.

Conceptul folosit pentru structura în punte a diboranului este deci o simplă extindere logică a conceptului clasic a legăturii bielectronice bicentrice. O legătură tricentrică localizată (adică o pereche de electroni înpăr-

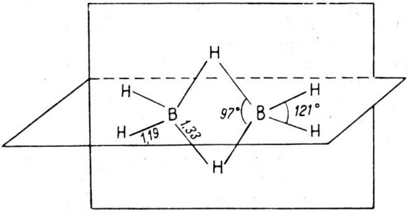


Fig. 11.4. Structura diboranului

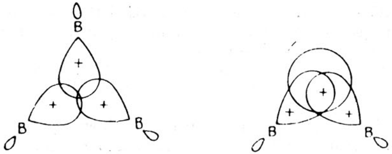


Fig. 11.5. Legături tricentrice B—B—B și B—H—B.

ţită între trei atomi) provine din situaţii în care trei orbitali atomici, fiecare asociat cu diferiţi atomi, pot fi combinaţi pentru a da un singur orbital molecular de cea mai joasă energie.

Nu există nici un motiv de a limita legătura multiorbitală la trei orbitali atomici, ca în cazul interacţiei tricentrice localizate. De fapt legătura multiorbitală este necesară pentru a reprezenta legătura prezentă în specii mai simetrice, deficiente în electroni, ca ionii $B_{10}H_{10}^{2-}$ și $B_{12}H_{12}^{2-}$ și a fost aplicată de *Lipscomb* și colaboratorii săi în cazul structurilor hidrurilor superioare ale borului și a unor halogenuri de bor.

Pentru a reprezenta legătura în hidrurile superioare ale borului au fost necesare două tipuri idealizate de legături tricentrice și anume cu H în punte B—H—B și una care implică numai atomi de bor B—B—B, numită centrală sau închisă.

În cazul orbitalilor de legătură tricentrică, menţionate mai înainte, combinarea orbitalilor atomici ar conduce la următoarele imagini (fig. 11.5). Pentru formularea acestor legături în majoritatea boranilor, este comod să se folosească următoarele reprezentări, după cum pentru o legătură bicentrică se folsește o linie (B—B):



Deoarece în hidrurile borului (ca și în boruri și în borul elementar) predomină legăturile multicentrice, condensarea nu conduce la formarea de catene sau cicluri de atomi de bor. Și cum legătura tricentrică între atomi de bor este importantă, se constată că în hidrurile superioare, atomii de bor tind să adopte forme geometrice care au la bază poliedre, sau fragmente ale acestora, în care predomină feţele triunghiulare. De exemplu, icosaedrul, un poliedru regulat de cea mai înaltă simetrie, cu 20 de feţe (triunghiuri echilaterale), 12 vîrfuri și 30 de muchii, este forma geometrică proprie anionului $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Dintre toate hidrurile borului izolate sau identificate se cunosc structurile numai la douăsprezece dintre ele.

În figurile următoare sînt reprezentate aceste structuri, determinate roentgenografic, precum și proiecţiile lor în plan (figurile: 11.6; 11.7; 11.8; 11.9; 11.10; 11.11; 11.12; 11.13; 11.14; 11.15; 11.16).

După cum rezultă din figurile anterioare, B_5B_9 și $B_{10}H_{16}$ provin dela o piramidă tetragonală (sau un octaedru), în timp ce celelalte hidruri pot fi considerate ca fragmente ale unui icosaedru.

În structurile hidrurilor borului există trei tipuri generale de interacții B—H și anume: legături B—H terminale, grupul BH_2 și legături cu H în punte.

În mod obișnuit, distanța între atomii de bor (B—B) vecini apropiați este de 1,70—1,86 Å. Cu toate acestea, în cazul hexaboranului—10, cei doi atomi de bor (din baza piramidei pentagonale) care nu sînt legați prin H în punte, se află la o distanță de numai 1,60 Å unul de celălalt; aceasta reprezintă cea mai mică distanță B—B cunoscută pînă acum în hidrurile borului. Distanțele terminale sînt de aproximativ 1,19 Å, în timp ce distanțele bor-hidrogen în legăturile simetrice B—H—B sînt de 1,33 Å.

Dintre toate hidrurile borului, numai pentaboranul —11, conține în vîrful moleculei grupa BH_2. Atomul de H al acestei grupe, care se află cel mai aproape de centrul moleculei a putut fi imaginat ca legat parțial de cei doi atomi de bor exteriori ai bazei.

În decaboran —14, a cărei moleculă poate fi considerată ca un fragment dintr-un icosaedru, cu atomi de bor în 10 din cele 12 vîrfuri, distanțele B—B între atomii 5—10 și 7—8 sînt neobișnuit de mari (2,01 Å); iar distanțele în punțile B—H—B sînt asimetrice, ca și în B_4H_{10}. Cele mai mari dintre aceste interacții implică atomii 6 și 9.

În ce privește hidrurile $B_{10}H_{16}$, cei doi izomeri $B_{18}H_{22}$ și $B_{20}H_{16}$, acestea prezintă particularitatea că există atomi de bor care nu au legați, atomi de H terminali.

În $B_{10}H_{16}$, provenit din unirea a două fragmente de octaedru (două unități B_5H_8), prin atomii de bor din vîrf, distanța între acești atomi este normală (1,74 Å).

Hidrurile izomere $B_{18}H_{22}$ sînt formal înrudite cu $B_{10}H_{14}$, deoarece pot fi reprezentate prin unirea a două molecule $B_{10}H_{14}$, cu pierdere de hidrogen (în pozițiile 5—6′ și 6—7′ pentru *n*—$B_{18}H_{22}$ și 6—6′ și 7—7′ pentru *iso*—$B_{18}H_{22}$). Fiecare dintre ei conțin doi atomi de bor unici (la punctele de sudură) care interacționează cu alți șapte atomi vecini. În *n*—$B_{18}H_{22}$, fiecare dintre acești atomi de bor unici interacționează cu alți 6 atomi de bor și cu un atom de H din punte. În *iso*—$B_{18}H_{22}$ unul din atomii de bor dela punctul de sudură are 5 atomi de bor vecini și 2 atomi de H în punte, iar celălalt are șapte atomi de B vecini.

Octadecaboranii izomeri, pot fi numiți și ca derivați ai decaboranului —14; *n*—$B_{18}H_{22}$, decaborano (14) (5,6:6′7′) decaboran (14), iar *iso*$B_{18}H_{22}$, decaborano (14) (6,7: 6′7′) decaboran (14).

Structura icosaboranului —16, ($B_{20}H_{16}$) dedusă din date chimice și spectroscopice a fost stabilită riguros prin studii la difracție de raze X. Aceasta este unică între hidrurile cunoscute, deoarece conține mai puțini atomi de H decît atomi de bor și poate fi reprezentată prin scindarea a două molecule $B_{10}H_{14}$, pierzîndu-se cîte 4 atomi de H în punte și 2 terminali.

Se poate considera că poliboranii și derivații lor constau din două categorii generale: structuri închise, care reprezintă poliedre cu fețe trian-

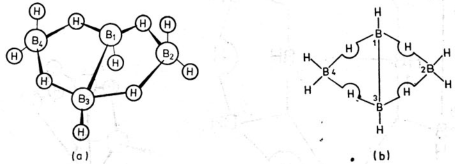


Fig. 11.6. Tetraboran-10, B_4H_{10}:
a — perspectivă; *b* — proecție plană

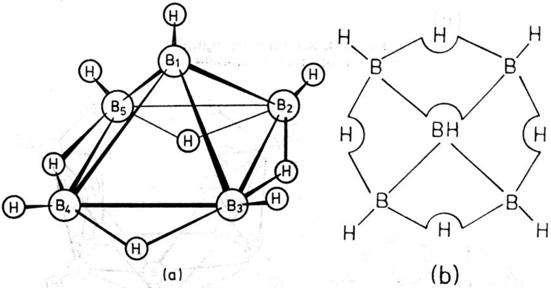


Fig. 11.7. Pentaboran-9 B_4H_{10}:
a — perspectivă; *b* — proecție plană

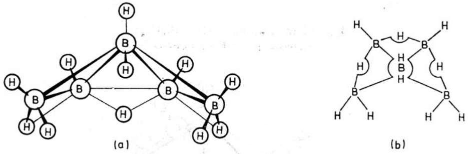


Fig. 11.8. Pentaboran-11; B_5H_{11}:
a — perspectivă; *b* — proecție plană

Fig. 11.8. Pentaboran-11; B_5H_{11}:
a — perspectivă; *b* — proecţie plană

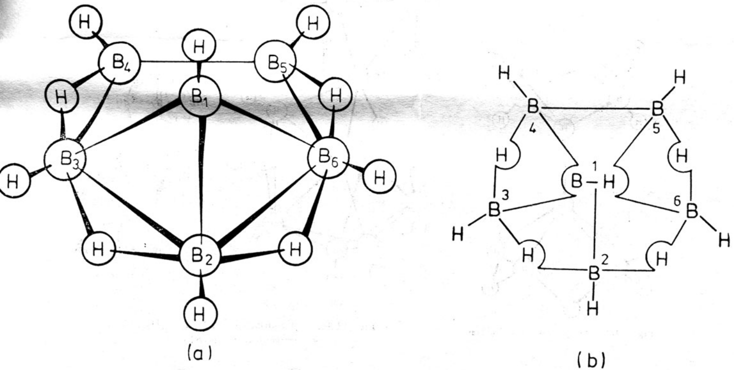


Fig. 11.9. Hexaboran-10; B_6H_{10}:
a — perspectivă; *b* — proecţie plană

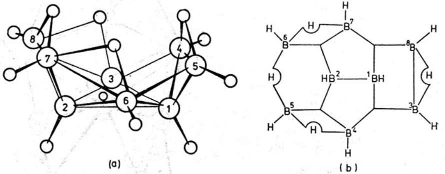


Fig. 11.10. Octoboran-12; B_8H_{12}:
a — perspectivă; *b* — proecţie plană

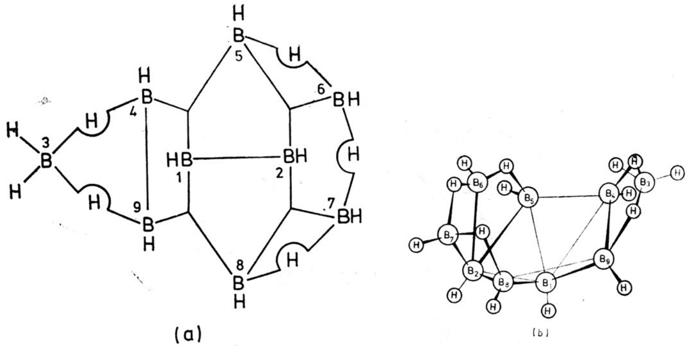


Fig. 11.11. Nonaboran-15; B_9H_{15}:
a — proecție plană; *b* — perspectivă

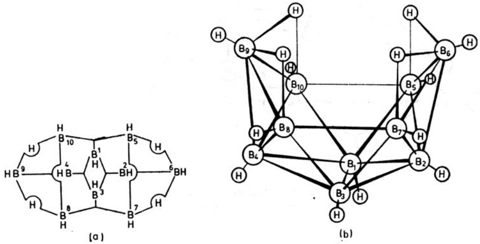
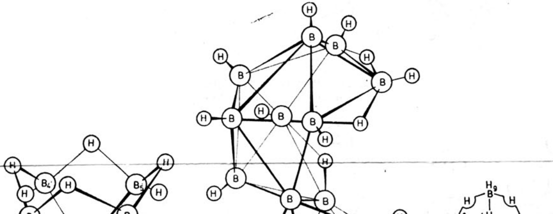


Fig. 11.12. Decaboran-14, $B_{10}H_{14}$:
a — proecție plană; *b* — perspectivă



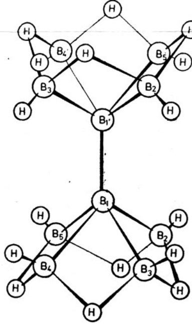


Fig. 11.13. Decaboran-16, $B_{10}H_{16}$.

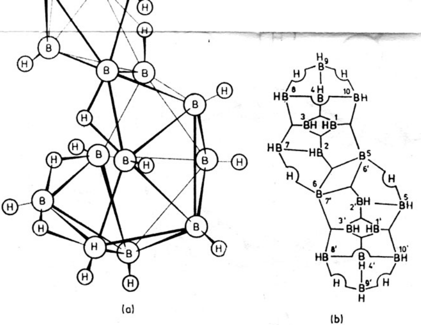


Fig. 11.14. *n*-Octodecaboran-22, *n*-$B_{18}H_{22}$:
a — perspectivă; *b* — proecție

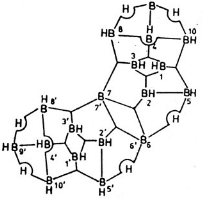


Fig. 11.15. i-Octodecaboran-22, *i*-$B_{18}H_{22}$ proecție plană

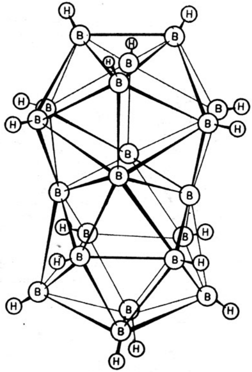


Fig. 11.16. Icosaboran-16, $B_{20}H_{16}$

gulare şi structuri deschise. Membrii din prima categorie sînt indicaţi prin prefixul *closo*. Unii membri din a doua categorie au structuri foarte apropiate de o structură închisă. Atunci cînd este de dorit să se indice această situaţie, în contrast cu un compus *closo* cunoscut, se foloseşte prefixul *nido* (de la latinul *nidus* = cuib), de exemplu $B_{20}H_{16}$, *closo*-icosaboran (16), $B_{10}H_{14}$, *nido*-decaboran (14).

Derivaţi ai boranilor. Chimia compuşilor, care provin sau sînt strîns înrudiţi cu hidrurile borului, este foarte vastă şi se dezvoltă în continuare. În cele ce urmează se vor discuta categoriile de compuşi care au o strînsă legătură cu boranii, nu numai prin faptul că pot fi obţinuţi din aceştia prin reacţii chimice, dar şi pentrucă au structuri moleculare şi electronice calitativ asemănătoare.

Hidruroboraţi. Aceşti compuşi, denumiţi mai demult borohidruri, conţin în molecula lor ioni de tipurile următoare: $(BH_4)^-$, $B_3H_8^-$, $(B_{10}H_{10})^{2-}$, $(B_{12}H_{12})^{2-}$, $(B_{20}H_{18})^{2-}$, legaţi de un atom metalic sau de un radical bazic (R_4N^+, NH_4^+).

Compuşii cei mai numeroşi şi mai bine studiaţi sînt tetrahidruroboraţii (MBH_4; R_4NBH_4, unde M = metale alcaline, Be, Mg, Ca, Zn, Cu, Ag, Al, Ga, Ti, Zr, Th, V, N*p*, P*u*, iar $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5, $C_6H_5{-}CH_2$).

Dintre aceştia cei mai importanţi pentru aplicaţiile lor, în sinteza chimică ca agenţi reductori şi generatori de ioni de hidrură sînt hidruro-boraţii de Na şi Li.

Hidruroboratul de sodiu a fost preparat de Schlesinger şi Brown după următoarea reacţie:

$$4NaH + B(OCH_3)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3NaOCH_3 \qquad (1)$$

care are loc repede la 250° şi se extrage cu isopropilamină.

Ţinînd seamă de faptul că, în tetrahidrofuran, cei doi reactanţi conduc la $Na[BH(OCH_3)_3]$, mecanismul reacţiei (1) a fost interpretat în sensul că întîi se formează hidrurotrimetoxiboratul de sodiu, care apoi la ~250° se descompune, conform reacţiilor:

$$4NaH + 4B(OCH_3) \longrightarrow 4Na[BH(OCH_3)_3]$$

$$4Na[BH(OCH_3)_3] \rightleftharpoons Na[BH_4] + 3Na[B(OCH_3)_4]$$

$$3Na[B(OCH_3)_4] \rightleftharpoons 3NaOCH_3 + 3B(OCH_3)_3$$

Hidruroboratul de litiu se obţine, mult mai bine, prin trecerea diboranului printr-o soluţie de LiH în eter:

$$B_2H_6 + 2LiH \longrightarrow 2LiBH_4$$

Hidruroboraţii alcalini sînt substanţe incolore, cristaline, stabile în aer uscat şi nevolatile. Sînt compuşi ionici, care conţin ioni BH_4^-, tetraedrici, iar structura lor este aceiaşi ca a NH_4Cl, deoarece NH_4^+ şi BH_4^- sînt isoelectronici, isosteri. În $LiBH_4$, tetraedrul BH_4 este distorsionat.

Beriliu, aluminiu, ca și unele metale tranziționale (Th, Zr etc) formează hidruroborați covalenți, volatili, cu o stabilitate mult mai redusă. Se obțin în general prin reacții în absența solvenților:

$$BeBr_2 + 2LiBH_4 \xrightarrow{t°} Be(BH_4)_2 + 2LiBr$$

$$AlCl_3 + 3NaBH_4 \xrightarrow{120°} Al(BH_4)_3 + 3NaCl$$

Din determinările de difracție de electroni și spectre IR, rezultă că în acești compuși există structuri cu H în punte. Astfel, în cazul $Al(BH_4)_3$, fiecare BH_4 împarte doi atomi de H cu Al, iar legătura în grupele Al—H—B poate fi considerată bielectronică tricentrică, ca în diboran. Anionul mai complicat $B_3H_8^-$, octahidrurotriborat, a fost obținut, pentru prima dată, din reacția între amalgam de sodiu și B_2H_6 în eter:

$$2Na + 2B_2H_6 \longrightarrow NaBH_4 + NaB_3H_8$$

însă mecanismul acestei transformări nu a fost elucidat.

Gaines, Schaeffer și *Teble* (1963) au indicat o metodă de preparare mai simplă:

$$NaBH_4 + B_2H_6 \xrightarrow[diglim]{100°} NaB_3H_8 + 2H_2$$

Structura ionului $B_3H_8^-$, stabilită prin difracția razelor *X* este reprezentată în fig. 11.17.

Mult mai interesanți sînt anionii poliedrici $B_{10}H_{10}^{2-}$ și $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Astfel ionul $B_{10}H_{10}^{2-}$, decahidrocloso-decaborat (2—) a putut fi obținut prin următoarele reacții:

nido-decaboranul (14) reacționează cu aceto-nitrilul, un ligand bazic slab:

$$B_{10}H_{14} + 2CH_3CN \longrightarrow B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + H_2$$

datorită atacului nucleofil la atomii de bor 6 și 9, care prin tratare cu un exces de $(C_2H_5)_3N$ și refluxare cu benzen, timp de mai multe ore, conduce la $B_{10}H_{10}[(C_2H_5)_3NH]_2$:

$$B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + 2(C_2H_5)_3N \longrightarrow B_{10}H_{10}[(C_2H_5)_3NH]_2 + 2CH_3CN$$

$$B_{10}H_{10}[(C_2H_5)_3NH]_2 \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} B_{10}H_{10}^{2-} + 2(C_2H_5)_3NH^+$$

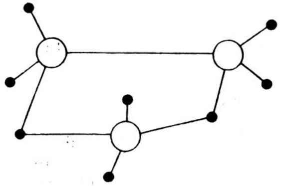


Fig. 11.17. Structura ionului $B_3H_8^-$

Structura acestui ion, dedusă din spectrul NMR (cu ^{11}B) a fost confirmată prin studiul de difracție de raze X al sării de cupru, $Cu_2B_{10}H_{10}$, care a arătat următoarea structură, cu opt unități B—H ecuatoriale echivalente și două în fiecare vîrf (fig. 11.18).

În ce privește ionul $B_{12}H_{12}^{2-}$, a fost obținut, în 1963 (*Miller* și *Muetherties*)

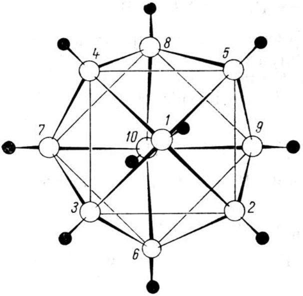


Fig. 11.18. Structura ionului poliedric $B_{10}H_{10}^{2-}$

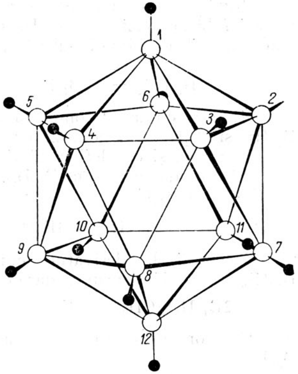


Fig. 11.19. Structura ionului poliedric $B_{12}H_{12}^{2-}$

din reacția dintre B_2H_6 și $NaBH_4$ sau $(C_2H_5)NBH_3$ la cald, cu un randament aproape cantitativ:

$$2NaBH_4 + 5B_2H_6 \xrightarrow[100°-180°]{(C_2H_5)_3N} Na_2B_{12}H_{12} + 13H_2$$

$$2(C_2H_5)_3NBH_3 + 5B_2H_6 \xrightarrow{60°-100°} [(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12} + 11H_2$$

Ellis, Gaines și *Schaeffer* (1963) l-au preparat prin descompunerea, la cald, a ionului $B_3H_8^-$ în soluție eterică:

$$5NaB_3H_8 \xrightarrow[t°]{(C_2H_5)_2O} Na_2B_{12}H_{12} + 3NaBH_4 + 8H_2$$

Din determinările de difracție de raze X, s-a confirmat că $B_{12}H_{12}^{2-}$ are o structură de icosaedru regulat, (conținînd unități B—H în toate vîrfurile), cu sarcină 2^- delocalizată (11.19).

Proprietățile chimice ale $B_{10}H_{10}^{2-}$ și $B_{12}H_{12}^{2-}$ sînt foarte asemănătoare, ambii ioni manifestînd o mare stabilitate cinetică, față de acizi, baze, agenți oxidanți, iar soluțiile apoase sînt rezistente la cald. $(H_3O)_2B_{10}H_{10}$ și $(H_3O)_2B_{12}H_{12}$ se aseamănă cu H_2SO_4 în privința tăriei și se comportă ca electroliți tari.

Ambii ioni, ca și derivații lor, reacționează ușor cu F_2, Cl_2, Br_2, I_2, HF, HCl, în soluții apoase sau alcoolice pentru a da ioni de tipul $[B_{10}H_{10-n}X_n]^{2-}$ $[B_{12}H_{12-n}X_n]^{2-}$ precum și ionii complect halogenați $(B_{10}X_{10})^{2-}$ și $(B_{12}X_{12})^{2-}$ în care X este numai Cl, Br și I). În cazul speciilor intermediare pot exista mai mulți izomeri (2 pentru $(B_{10}H_9X)^{2-}$, 6 pentru $(B_{10}H_8X_2)^{2-}$; trei izomeri pentru $(B_{12}H_{10}X_2)^{2-}$ și $(B_{12}H_2X_{10})^{2-}$.

Ionii, parțial sau complect halogenați manifestă o rezistență excepțională față de acizi și baze. Totuși ionii $(B_{12}Br_{12})^{2-}$ și $(B_{10}Cl_{10})^{2-}$ suferă un atac nucleofil de către ionul CN^-, sub acțiunea razelor ultraviolete:

$$B_{12}Br_{12}^{2-} \xrightarrow{h\nu} B_{12}Br_{11}^- + Br^- \xrightarrow{CN^-} B_{12}Br_{11}CN^{2-} + Br^-$$

În mod similar se comportă ionii N^- și OCN^-. În prezența de acizi, ionii $B_{10}H_1^{2-}$ și $B_{12}H_1^{2-}$ reacționează cu o gamă largă de compuși, care conțin oxigen și sulf, ca și cu olefine, dînd ioni substituiți.

Prin oxidarea ionului $B_{10}H_{10}^{2-}$ cu diferiți agenți oxidanți se obține ionul termic stabil $B_{20}H_{18}^{2-}$:

$$2B_{10}H_{10}^{2-} + 4Fe^{3+} \longrightarrow B_{20}H_{18}^{2-} + 4Fe^{2+} + 2H^+$$

sau plecînd de la derivatul monosubstituit $B_{10}H_9S(CH_3)_2^-$ (obținut din $B_{10}H_{10}^{2-}$ și $OS(CH_3)_2$) prin oxidare cu Ce^{4+}:

$$2B_{10}H_9S(CH_3)_2 + 4Ce^{4+} \longrightarrow B_{20}H_{16}[S(CH_3)_2]_2 + 4Ce^{3+} + 2H^+$$

se obține compusul de mai sus, care poate fi considerat ca derivat al ionului $B_{20}H_{18}^{2-}$.

În ambele reacții de oxidare este îndepăratat formal un ion de hidrură (H^-) din ionul $B_{10}H_{10}^-$ și oxidat la proton. Combinarea celor două fragmente, trebuie să conducă apoi la formarea a două legături tricentrice noi. *Lipsocmb* (1962) a considerat că aceste două legături tricentrice noi apar ca legături B—H—B în $B_{20}H_{18}^{2-}$ Determinările de RMN au arătat însă că toți atomii de H sînt sub formă de unități B—H, iar studiile de raze X pe compusul $B_{20}H_{16}$. $[S(CH_3)_2]_2$ au reperat pozițiile atomilor de bor, astfel că pentru $B_{20}H_{18}^{2-}$ se prevede structura din fig. 11.20.

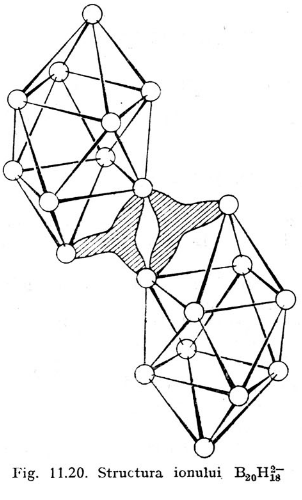


Fig. 11.20. Structura ionului $B_{20}H_{18}^{2-}$

Carbaboranii sînt compuși, neutri din punct de vedere electric, care conțin în scheletul poliedric atît atomii de bor, cît și de carbon, provenind prin substituția finală a unui sau a mai mulți atomi de B prin atomi de C, fără a schimba structura icosaedrică, sau care conțin fragmente icosaedrice.

Nomenclatura folosită în chimia carbaboranilor este aceea din cazul hidrurilor de bor, atomii de carbon incluși ca substituenți fiind indicați prin prefixul *carba*.

După cum hidrura dela care derivă are o rețea închisă sau deschisă, se folosesc prefixele *closo* și *nido*. Pozițiile atomilor de carbon din rețea sînt

indicate prin numere în concordanţă cu numerotarea poliboranului de la care provine. Deoarece în nidocarbaborani numărul atomilor de hidrogen în punte este diferit de acel din poliboranii înrudiţi, la numerotare se consideră numai simetria scheletului poliedric al boranului de la care provine, de exemplu;

$B_3C_2H_5$ dicarba-*closo*-pentaboran (5)
$B_4C_2H_6$ 1,2-dicarba-*closo*-hexaboran (6)
$B_4C_2H_6$ 1,6-dicarba-*closo*-hexaboran (6)
$B_4C_2H_8$ 2,3-dicarba-*nido*-hexaboran (8)
$B_6C_2H_8$ dicarba-closo-octaboran (8)
$B_8C_2H_{10}$ dicarba-*closo*-decaboran (10)

$B_{10}C_2H_{12}$ { 1,2 dicarba-*closo*-dodecaboran (12)
1,7 dicarba-*closo*-dodecaboran (12)
1,12 dicarba-*closo*-dodecaboran (12)

În general, carbaboranii au fost preparaţi prin reacţii dintre borani sau derivaţi ai acestora şi acetilenă sau acetilene substituite.

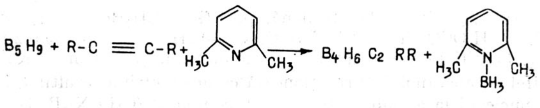
Astfel, dicarba-*closo*-pentaboranul (5) $B_3C_2H_5$ a fost obţinut (1962), cu randament foarte scăzut, prin acţiunea descărcărilor electrice obscure asupra unui amestec de B_5H_9 şi acetilenă.

Doi ani mai tîrziu, *Onak, Drake* şi *Dunks* au dat o sinteză înbunătăţită (randament 5%) prin acţiunea descărcărilor electrice obscure asupra 2,3 dicarba-*nido*-hexaboranului (8), $B_4C_2H_8$. Cum acest carbaboran se obţine însă din B_5H_9 şi acetilenă, s-a presupus că este un precursor al $1,5-B_3C_2H_5$ în sinteza directă a acestuia.

Pe baza spectrelor *RMN* (^{11}B şi ^{1}H) s-a stabilit că ar avea o structură de bipiramidă trigonală, cu cei doi atomi de carbon în vîrfurile opuse şi deci ar fi izomerul 1,5. Ceilalţi doi izomeri posibili (1,2— şi 2,3—) sînt încă necunoscuţi.

Compusul este stabil, la temperatura obişnuită, în aer, bioxid de carbon, precum şi faţă de apă sau unele substanţe organice (acetonă, trimetilamină etc.)

Aşa cum s-a spus mai înainte, 2,3 dicarba-*nido*-hexaboranul (8) a fost preparat iniţial de *Weiss* şi *Shapiro* din B_5H_9 şi acetilenă, la temperatură ridicată. O sinteză îmbunătăţită a unui derivat substituit la atomii de carbon a fost dată de *Onak, Williams* şi *Weiss*, plecînd dela B_5H_9, acetilenă substituită şi 2,6-lutidină, drept catalizator:



Structura prezisă, pe baza spectrului de RMN, a fost confirmată din determinări de difracţie de raze X pe monocristal şi constă dintr-o piramidă

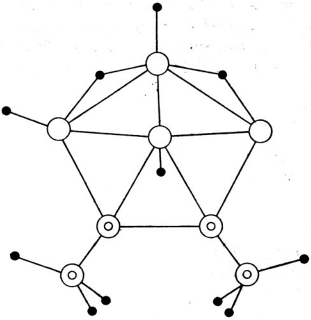


Fig. 11.21. Dimetildicarbohexaboran, $B_4C_2H_6(CH_3)_2$.

pentagonală, avînd cei doi atomi de C vecini apropiați în bază (fig. 11.21).

Ulterior, *Lipscomb* și colaboratorii au propus o nouă aranjare, în care cei doi atomi de C formează un sistem etilenic, cu legături la atomul de bor din vîrf.

După cum a arătat *Schapiro* și colaboratorii (1963), reacția dintre B_5H_9 și acetilenă, sub acțiunea descărcărilor electrice obscure, conduce la doi carbaborani izomeri, $B_4C_2H_6$, cu schelet octaedric distorsionat. Determinările de *RMN* au stabilit că izomerul cel mai stabil, care se obține dealtfel în cantitate mai mare, este izomerul 1,6 cu atomii de carbon în poziție trans. Izomerul 1,2 sau cis poate fi transformat în izomerul trans prin încălzire timp de 20 de ore, la 250°.

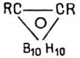
Primul carbaboran, care conține un singur atom de carbon, B_5CH_7, carbo-*closo*-hexaboran (7), a fost obținut în 1965, prin acțiunea descărcărilor electrice obscure asupra 1-metilpentaboranului (9).

Spectrele de RMN și IR au indicat o structură octaedrică. Atomul de carbon este așezat în poziția 1, iar atomul de H în punte se presupune că ar fi între pozițiile 2 și 3. Îndepărtarea acestui atom de H, ca proton, ar genera ionul $B_5CH_6^-$, izoelectronic cu $B_4C_2H_6$ și $B_6H_6^{2-}$.

Dintre toți carbaboranii, au fost studiați în mod foarte amănunțit 1,2-, 1,7- și 1,12- dicarba-*closo*-dodecaboranii icosaedrici, care pot fi obținuți, cu randament mare, din $B_{10}H_{14}$. Chimia izomerilor 1,2 și 1,7 rivalizează cu aceea a ionilor poliedrici $B_{10}H_{10}^{2-}$ și $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Reacția generală, care stă la baza obținerii 1,2-dicarba-closo-dodecaboranului (12) și a derivaților substituiți la atomii de carbon este următoarea:

$$B_{10}H_{12}L_2 + RC{\equiv}CR \longrightarrow H_2 + 2L +$$



Substituenții *R*, de la acetilenă, pot fi: $-CH_2Br$, $-CH_2COOR$, $-COOR$, $-CH_2OCOCH_3$, $-C(CH_3){=}CH_2$, $-C_6H_5-$ etc. iar liganzii *L*, din $B_{10}H_{12}$ *L_2*, folosiți în mod curent sînt acetonitrilul și dialchilsulfurile.

Astfel decaboranul (14) reacționează cu acetonitrilul rezultînd, în urma atacului nucleofil la atomii de bor 6 și 9, compusul $(CH_3CN)_2B_{10}H_{12}$:

$$B_{10}H_{14} + 2CH_3CN \rightarrow B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + H_2$$

Acesta reacţionează cu izopropenilacetilenă, în benzen, într-un vas închis, la 80°:

$$B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + HC{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH_2 \longrightarrow \underset{B_{10}H_{10}}{\underbrace{HC{-}C}}{-}C(CH_3){=}CH_2 +$$

$$+ 2CH_3CN + H_2$$

În cazul cînd ligandul L este $(C_2H_5)_2S$, reacţiile au loc fără să fie necesară separarea fazei intermediare, $B_{10}H_{12}\cdot 2(CH_5)_2S$:

$$B_{10}H_{14} + 2(C_2H_5)_2S \xrightarrow{40^\circ} B_{10}H_{12}\cdot 2(C_2H_5)_2S + H_2$$

$$B_{10}H_{12}\cdot 2(C_2H_5)_2S + HC{\equiv}CH \xrightarrow{90^\circ} B_{10}C_2H_{12} + 2(C_2H_5)_2S + H_2$$

Prin încălzirea 1,2 dicarba-*closo*-dodecaboranului (12) la 450°—500° în atmosferă inertă, acesta se izomerizează rezultînd izomerul 1,7—$B_{10}C_2H_{12}$. În mod similar se pot obţine derivaţi substituiţi dela izomerul 1,7.

Tot printr-o rearanjare termică se obţine (cu randament scăzut) izomerul 1,12—$B_{10}C_2H_{12}$:

$$1{,}2-B_{10}C_2H_{12} \xrightarrow{450^\circ} 1{,}7-B_{10}C_2H_{12} \xrightarrow{620^\circ} 1{,}12-B_{10}C_2H_{12}$$

Adeseori în literatura de specialitate, aceşti izomeri mai poartă denumirea de orto, meta şi para-carbaborani.

De asemenea, izomerul 1,7 a fost numit, la început, *neocarboran*, iar izomerul 1,2, *baren*. Potrivit nomenclaturii oficiale, aceste două denumiri trebuie scoase din uz.

Structura celor trei izomeri a dicarba-*closo*-dodecaboranului (12) a fost elucidată din spectrele de RMN şi de difracţia de raze X, confirmîndu-se geometria icosaedrică presupusă.

Mecanismul rearanjării izomerilor 1,2 şi 1,7 a fost interpretat în sensul formării unei stări de tranziţie (intermediar cubooctaedric) Acest mecanism limitează rearanjările posibile la un echilibru izomer 1,2/izomer 1,7, deoarece izomerul 1,12 nu poate fi obţinut pe calea unei rearanjări cubooctaedrice. Însă prepararea pe cale termică a izomerului 1,2 din izomer 1,7 sugerează că pot precumpăni şi alte căi de rearanjare.

După cum s-a spus mai înainte, chimia izomerilor 1,2 şi 1,7 (în special a primului) este foarte vastă. S-a constatat însă că scheletul B_{10} C_2 este foarte rezistent la acţiunea acizilor, bazelor şi a agenţilor oxidanţi, în timp ce poate avea loc o varietate mare de reacţii, la grupele legate de atomi de carbon.

Stabilitatea chimică mai mare a izomerilor 1,12 şi 1,7 este în concordanţă cu rezultatele obţinute pe baza calculelor orbital-moleculare.

Clorurarea directă a izomerilor 1,2 şi 1,7 a dicarba-*closo*-dodecaboranilor (12), în soluţie de tretraclorură de carbon, conduce întîi la înlocuirea atomilor de H dela atomii de bor, obţinîndu-se produşi de tipul $B_{10}H_8Cl_2C_2H_2$, $B_{10}H_4Cl_6C_2H_2$, $B_{10}Cl_{10}C_2H_2$ şi apoi compuşii $B_{10}Cl_{10}C_2HCl$ şi final $B_{10}Cl_{12}C_2$.

În ultimul timp acest domeniu este studiat tot mai mult, (*L. J., Todd*, 1970), aşa încît nu este exclusă descoperirea altor tipuri de carbaborani.

11.1.5.2. COMPUŞI AI BORULUI CU ALTE ELEMENTE

Diboranul a putut servi la prepararea unor compuşi, care conţin borul legat de azot, fosfor, arsen, oxigen, sulf etc. Chimia acestor compuşi, în special a acelora cu legături B—N, este foarte vastă şi complexă şi deoarece ar depăşi cadrul acestei lucrări, nu se va intra în detalii. Se vor discuta numai cîţiva reprezentanţi mai importanţi prin tipul lor de structură.

Compuşi cu legături B—N. Deşi unii compuşi sînt cunoscuţi de aproximativ 150 ani, abia în ultimii 40 de ani au atras o atenţie deosebită. O caracteristică a compuşilor din această clasă constă în faptul că, în calitate de vecini direcţi ai carbonului, în sistemul periodic, sistemul B—N conţine acelaşi număr de electroni ca sistemul C—C. Mai mult, chiar suma razelor atomice ale borului şi azotului este de acelaş ordin de mărime ca aceea a doi atomi de carbon.

Din reacţia dintre diboran şi amoniac, *Stock* şi colaboratorii (1923) au obţinut un amestec de produşi lichizi şi solizi, din care ulterior (1926) au izolat un compus, pentru care au propus formula $B_2H_6 \cdot 2\ NH_3$.

Constituţia acestui compus, stabilită în 1958 de *R. W. Parry* şi colaboratorii, pe bază de date cristalografice şi a spectrului Raman, este:

$$[(NH_3)_2\ BH_2]^+[BH_4]^-$$

De asemenea, a mai fost izolat un lichid incolor, $B_3N_3H_6$, pe care l-a numit *borazol* sau *benzen anorganic*, datorită proprietăţilor fizice asemănătoare cu ale benzenului.

Acest compus, pentru care azi se foloseşte denumirea de *borazină*, se prepară mai comod, fie încălzind la 300°, în vid, tetrahidruroboratul de litiu cu clorură de amoniu:

$$3\ LiBH_4 + 3NH_4Cl \longrightarrow B_3N_3H_6 + 3\ LiCl + 9\ H_2$$

fie prin refluxarea, la 140°, în clorobenzen, a unui amestec de BCl_3 şi NH_4Cl, cînd se obţine întîi B-triclorborazina, care apoi este redusă cu tetrahidruroborat de sodiu în polieter:

$$3BCl_3 + 3NH_4Cl \longrightarrow B_3Cl_3N_3H_3 + 9\ HCl$$

$$2B_3Cl_3N_3H_3 + 6\ NaBH_4 \longrightarrow 2B_3N_3H_6 + 6\ NaCl + 3\ B_2H_5$$

Pe baza studiilor fizico-chimice (*spectrul Raman*, spectre electronice, difracţie de electroni, spectre *RMN*) s-a stabilit că borazina, izoelectronică cu benzenul, are o structură plană hexagonală, cu legături π B—N alternative. Distanţa B—N (1,44 Å) are o valoare intermediară între aceea pentru o legătură simplă (1,54 Å) şi aceea pentru o legătură dublă (1,36 Å). Ceilalţi parametri sînt: B—H = 1,20 Å, N—H = 1,02 Å, iar $\sphericalangle$ NBN de 120°. Însă sarcinile formale pe atomii de bor şi azot sugerează că borazina poate fi comparată cu benzenul numai în mod formal. Spre deosebire de proprietăţile fizice, comportarea chimică a borazinei pledează, în general, pentru o formulare neutră. În benzen, legăturile C—C sînt nepolare, iar ciclul foarte rezistent la reacţii de adiţie, pe cînd în borazină, din cauza polarităţii, datorită electronegativităţii diferite între atomii de B şi N, nucleul borazinic este destul de

reactiv. Astfel, cu apa hidrolizează încet, reacția fiind favorizată de creșterea temperaturii:

$$B_3N_3H_6 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3NH_3 + 3H_2$$

Borazina reacționează cu HCl, CH_3OH, CH_3I, adiționînd trei molecule, grupele mai negative legîndu-se, în general, la atomii de bor. Prin încălzire se elimină 3 molecule de H_2 și se obțin compuși de tipul $B_3X_3N_3H_3$(X=Cl, OCH_3).

Din reacția între tetrahidruroboratul de sodiu ($NaBH_4$) și cloruri de alchil amoniu se pot obține *borazine substituite*. S-au obținut, de asemenea, și *borazine polinucleare*.

Derivați cu fosfor și arsen. Dezvoltarea chimiei compușilor, care implică legături B—N, a sugerat interesul pentru studiul compușilor cu legături B—P și B-As.

Dintre diferitele categorii de compuși merită să fie menționați fosfino și arsino-boranii polimeri, de exemplu $[(CH_3)_2PBH_2]_n$ și $[(CH_3)_2AsBH_2]_n$, în care n = 3,4 și care se obțin după următoarele reacții:

$$(CH_3)_2PH\cdot BH_3 \xrightarrow{t_1^0} [(CH_3)_2PBH_2]_{3,4} + H_2$$

$$(CH_3)_2AsH\cdot BH_3 \xrightarrow{t_2^0} [(CH_3)_2AsBH_2]_{3,4} + H_2$$

Structura cristalină a trimerului și tetramerului fosfino-boranului, determinată cu raze X, a confirmat presupunerile făcute pe baza comportării chimice, că acești compuși formează cicluri în care alternează atomi de bor și fosfor (fig. 11.22).
Spectrele *I.R* și *Raman* ale trimerului au indicat o structură asemănătoare în soluție și în fază de vapori.

Fosfinoboranii ciclici sînt, în general, substanțe cristaline incolore, stabile chimic și termo-dinamic. Astfel, $[(CH_3)_2PBH_2]_3$ este foarte stabil la 250° în vid și se descompune foarte încet la 350°C. Tetramerul respectiv trece în trimer la 300°, rezultînd însă și alți produși. În aer descompunerea este puternic accelerată. Legăturile B—H din acești compuși sînt foarte rezistente la hidroliză, în special în comparație cu hidroliza spontană a boranilor inferiori.

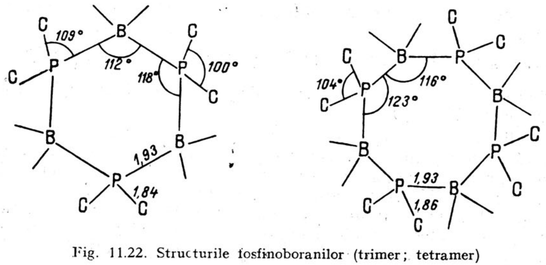


Fig. 11.22. Structurile fosfinoboranilor (trimer; tetramer)

Atomii de hidrogen legați de atomii de bor sînt substituiți ușor de halogeni, rezultînd B-halogeno-fosfino-borani. Prin clorurarea directă a unor fosfinoborani se obțin B-policloroderivați, care conțin de la 2 la 6 atomi de clor. În dicloroderivați atomii de clor sînt legați la atomi de bor diferiți. Bromurarea directă a $[(CH_3)_2PBH_2]_3$ conduce la derivatul tribromurat.

Hexalogeno-fosfino-boranii sînt mult mai ușor hidrolizabili la 202° decît hexahidrogenoderivații, în special hexafluoro și hexaiododerivații.

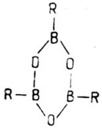
S-a reușit să se obțină și polimeri înalți ai fosfino-boranilor, care sînt termo-plastici.

Se cunosc și arsinoborani ciclici (trimer și tetramer), care au proprietăți fizice și chimice asemănătoare cu a fosfino-boranilor.

Derivați ciclici cu legături B—O și B—S. Din prima categorie de compuși fac parte boroxinele $(RBO)_3$, care se obțin prin deshidratarea acidului boronic $RB(OH)_2$, prin încălzire:

$$3RB(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} (RBO)_3 + 3H_2O$$

Din spectrele *Raman* și studiile de difracție de electroni, s-a stabilit că acești compuși au o structură ciclică plană, în care alternează atomii de B și O:



Se cunosc derivați în care $R = CH_3$, OCH_3, F, Cl, $-N(CH_3)_2$.

Trimetilboroxina, $(CH_3BO)_3$ se obține prin deshidratarea acidului monometilboric cu sulfat de calciu anhidru:

$$3CH_3B(OH)_2 \longrightarrow B_3O_3(CH_3)_3 + 3H_2O$$

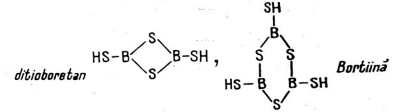
Determinarea structurii prin difracție de electroni a condus la următorii parametri:

$$B—O = 1{,}39\ \text{Å},\ B—C = 1{,}57\ \text{Å},\ \sphericalangle\ OBO = 128°,\ \text{iar}\ \sphericalangle\ BOB = 112°$$

Din reacția între B_2O_3 și vapori de BF_3 la 280° se obține $B_3F_3O_3$. În mod analog se prepară $B_3Cl_3O_3$.

Înrudiți cu boroxinele sînt compușii care se obțin din reacția între tribromură de bor și hidrogen sulfurat și care au formula empirică HSBS; unul este dimer, iar celălalt trimer. Produsul principal al reacției de mai sus este *dimerul*, $[(HS)BS]_2$, care prin încălzire se transformă în *trimer*, $[(HS)BS]_3$, indicînd o labilitate a sistemului ciclic B—S. Dimerul reacționează cu trihalogeno-, trialchil-, trialcoxi- și trialchiltioborani pentru a da derivați substituiți ai trimerului: $[(HS)BS]_2 + BX_3 \longrightarrow H_2S + (XBS)_3$

Structura acestor două tipuri de compuşi n-a fost riguros stabilită; însă fără îndoială au structuri ciclice în care alternează atomi de bor şi de sulf:



În sprijinul unei structuri ciclice pledează datele obţinute prin analiza structurală a tribromoderivatului bortiinei $Br_3B_3S_3$:

$$B—Br = 1{,}93\ Å,\ B—S = 1{,}85\ Å,\ \sphericalangle\ SBS = 102°,\ \sphericalangle\ BSB = 138°$$

Apa şi alcooli solvolizează rapid aceşti compuşi ciclici.

Faptul că derivatul $(C_6H_5)_3B_3S_3$ hidrolizează numai foarte încet, poate fi datorit solubilităţii reduse, în apă, a acestuia.

Azotura de bor $(BN)_n$ cunoscută de mult timp (1842), se poate obţine prin mai multe metode. Astfel, o metodă de laborator, care conduce la un produs relativ pur, constă în topirea boraxului cu clorură de amoniu:

$$Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl \longrightarrow 2NaCl + 2BN + B_2O_3 + 4H_2O$$

Un produs de puritate 99,4% a fost obţinut prin tratarea tricloroboranului cu amoniac în exces şi încălzire la 750°.

Metodele tehnice se bazează, în mod obişnuit, pe topirea acidului boric cu uree în atmosferă de amoniac. Prin încălzire la temperaturi între 500 şi 950° se obţine azotura cu o strucutră *turbostratică*, care poate fi transformată în modificaţia ordonată hexagonală stratificată prin tratare la temperaturi sub 1800°, în prezenţă de urme de B_2O_3 (fig. 11.23).

Această modificaţie are o reţea bidimensională stratificată analoagă cu aceea a grafitului, fiecare strat constînd dintr-un aranjament hexagonal de atomi de B şi N, care alternează. Distanţa B—N = 1,446 Å, este de acelaşi ordin de mărime cu distanţa B—N în borazină şi comparabilă cu distanţa coplanară C—C în grafit (1,42 Å).

Această valoare mică pentru legătura B—N în plan, indică prezenţa unui caracter parţial de dublă legătură, totuşi conductivitatea electrică redusă pledează împotrivă; dar pe de altă parte pe baza datelor de RMN s-a dedus că există ~ 45% caracter de dublă legătură.

Distanţa între straturi de 3,30 Å este comparabilă cu aceea din grafit (3,345 Å). Straturile sînt astfel suprapuse încît hexagoanele se află direct unul sub celălalt, dar spre deosebire de grafit, în azotura de bor atomii de B şi N se află alternativ unul deasupra celuilalt, în straturi consecutive.

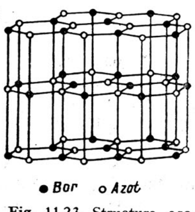


Fig. 11.23. Structura azoturii de bor

Azotura de bor cristalină este un material alb, moale, foarte stabil termic, electric izolator

și destul de inert din punct de vedere chimic, însă reacționează cu fluorul și acidul fluorhidric

$$2BN + 3F_2 \longrightarrow BF_3 + N_2$$

$$BN + 4HF \longrightarrow NH_4BF_4$$

Proprietățile fizice și chimice sînt dependente de structură și în special de perfecțiunea și mărimea cristalitelor, care la rîndul lor cresc odată cu temperatura de preparare. Astfel, produsele obținute la temperatură de 1000—1100°C sînt rezistente la acțiunea agenților chimic (acizi sau baze puternice).

Rezistivitatea azoturii de bor este cs 1.10^{13} ohm cm, la 25°, comparabilă cu a unui bun izolator; la 200° rezistivitatea scade la 1.10^3 ohm.cm, ceea ce este caracteristic comportării semiconductorilor, deși se pare că groapa de energie interzisă este destul de mare.

Conductivitatea electrică scăzută a BN este datorită naturii legăturii în interiorul straturilor și între ele.

Calculele mecano-cuantice făcute de *Taylor* și *Coulson* (1952), folosind *orbitale Bloch*, într-un studiu *LCAO*, pentru BN, au condus la aceiași distribuție a legăturilor σ în plan, ca și în cazul grafitului, însă au reclamat o contribuție ionică a electronilor π de la azot la bor, în scopul de a genera legăturile duble pentru orbitali π rezonatori. În acest caz banda electronilor π este împărțită în 2 sub-benzi, separate printr-o groapă de energie de circa 4,6 e.V., dintre care numai cea inferioară este completă. Această groapă interzisă este destul de largă pentru a explica proprietățile izolatoare ale cristalului.

Modificația hexagonală poate fi transformată la temperaturi aproape de 1800° și presiuni de 85 000 atm. într-o formă cubică, cu structură blendei, cu duritate comparabilă cu a diamantului; această conversie este catalizată în special de azoturi alcaline. Constanta de rețea a modificații cubice este 3,615 Å (comparabilă cu 3,567 Å pentru diamant). La 2500° și 50.000 atm, forma cubică trece din nou în cea hexagonală.

La temperaturi mai joase (27—1727°) și la presiuni inițiale de 125—130 K bar, azotura de bor hexagonală trece într-o altă structură, tip wurzită.

Analog BN se cunosc și compușii BP și BAs, care se prepară direct din elemente la 800°—1000° și au o structură tip blendă.

11.1.5.3. OXO-COMPUȘII BORULUI

După cum s-a spus la începutul acestui capitol, datorită afinității sale mari pentru oxigen, borul se găsește în natură sub formă de compuși *oxigenați- borații hidratați* ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Deasemenea, prin calcinare sau hidroliză mulți compuși ai borului trec în oxid, acid boric sau borați.

În structurile oxo-compușilor există fie unități BO_3 plane, cu unghiuri de 120°, fie, mai puțin obișnuit, unități tetraedrice BO_4.

Oxizi. Se cunosc doi compuși: B_2O_3, de altfel cel mai important și $(BO)_n$. Oxidul B_2O_3, se obține prin eliminare de apă la topirea acidului boric

iar prin solidificare, la răcire, formează o sticlă incoloră (cînd nu este impurificat). Această modificație sticloasă constă dintr-o rețea tridimensională infinită, neregulată, de grupe BO_3, fiecare atom de oxigen fiind legat de doi atomi de bor. Cea mai importantă proprietate chimică a oxidului este caractererul acid. Astfel, reacționează cu apă dînd acid boric, iar la topire dizolvă oxizi metalici dînd borați sticloși.

În afară de forma sticloasă, obișnuită, se mai cunoaște și o modificație cristalină care însă se obține greu. Structura cristalină nu este cunoscută cu certitudine; se pare că ambele forme constau din lanțuri infinite de unități triunghiulare BO_3, unite între ele prin legături B—O slabe.

Existența celuilalt oxid $(BO)_n$ a fost dovedită atît spectroscopic, cît și pe cale chimică. Se prepară prin încălzirea acidului diboronic $B_2(OH)_4$ la 100° și 0,5 mm presiune, cînd se obține modificația albă. Aceasta, încălzită la 600°, trece într-o formă brună, analoagă cu modificația obținută prin reducerea chimică a B_2O_3.

Structura substanței solide nu se cunoaște. Prin încălzire la 1300°—1500° trece în stare de vapori, care constau din molecule B_2O_2.

Acest oxid reacționează la 200° cu BCl_3, cînd se formează B_2Cl_4 Deoarece s-a dovedit că această substanță are structura $Cl_2B—BCl_2$ și că prin hidroliză se obține acidul diboronic, rezultă că și acest compus, ca și $(BO)_n$ ar avea legături B—B.

Acizii borului. Din diagrama de echilibru a sistemului $B_2O_3—H_2O$ rezultă că singurii acizi stabili ai borului sînt: $B(OH)_3$ și HBO_2, deși există săruri de o complexitate mai mare, ca $Na_2B_4O_7$, KB_5O_8, $Ca_2B_6O_{11}$ etc.

Acidul boric se obține de obicei prin adăugare de acid clorhidric la o soluție saturată de borax, pînă cînd soluția devine puternic acidă. Prin răcire se separă acidul boric, care poate fi recristalizat din apă caldă:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4B(OH)_3 + 2NaCl$$

Cristalele triclinice albe-sidefii sînt unsuroase la pipăit.

Structura cristalină a acidului boric, determinată prin difracția razelor X (*Zachariasen*— — 1954), constă din molecule $B(OH)_3$ legate împreună prin legături de hidrogen asimetrice și formînd straturi infinite de simetrie aproape hexagonală (fig. 11.24).

Spectrele IR și RMN confirmă rezultatele obținute prin analiza roentgenstructurală.

Distanța între două straturi consecutive este de 3,18 Å, ceea ce explică clivajul pronunțat după bază.

Acidul boric este oarecum solubil în apă rece (1,95% la 0°),

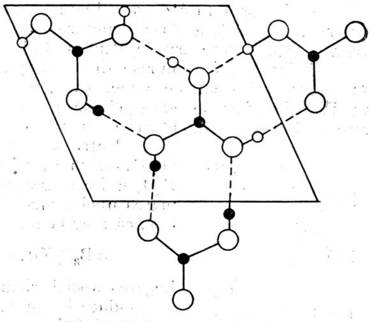


Fig. 11.24 Structura acidului boric

dizolvarea avînd loc cu absorbție, relativ mare, de căldură și deci este favorizată de creșterea temperaturii (16,82 % la 80°). Este un acid foarte slab și exclusiv monobazic, care se comportă în soluție mai degrabă ca un acid Lewis, decît ca un donor de protoni:

$$B(OH)_3 + 2H_2O \longrightarrow [B(OH)_4]^- + [H_3O]^+$$

La concentrații mai mici ca 0,025 *M* există numai speciile mononucleare $B(OH)_3$ și $B(OH)_4^-$. La concentrații mai mari aciditatea crește și măsurătorile de pH indică formarea unor specii polimere:

$$3B(OH)_3 \longrightarrow B_3O_3(OH)_4^- + [H_3O]^+ + H_2O$$

Formarea ionilor hidroxborat trimer în soluție poate fi explicată prin reacția:

$$2B(OH)_3 + B(OH)_4^- \rightleftharpoons B_3O_3(OH)_4^- + 3H_2O$$

pentru care constanta de echilibru este mare (K = 110).

Existența unor grupe trigonale BO_3^{3-} a fost dovedită prin raze X, spectre IR și RMN, în borații de scandiu și ai lantanidelor, care sînt analogi structural cu calcita și aragonita.

Deasemenea s-a dovedit prin raze X și RMN existența ionilor $B(OH)_4^-$, în *Teepleit* $Na_2B(OH)_4Cl$ și în *Bandylit*, $CuB(OH)_4Cl$.

Ar putea să existe și alți polimeri, însă specia predominantă pare să fie trimerul pentru care se atribuie structura ciclică (fig. 11.25):

După cum s-a spus mai înainte, acidul boric este un acid foarte slab, dar dacă la soluția apoasă se adaogă glicerină, manită sau alți polihidroxocompuși, cu grupări OH vecine, tăria acidului crește mult și soluția poate fi titrată cu baze puternice. Această comportare se datorește formării unor complecși, în care unul din atomii de H dela o grupă OH este ionizat. (*R.F. Nickerson*, 1970).

Prin încălzirea acidului boric rezultă acidul metaboric, $(HBO_2)_n$, care există în trei modificații (I, II și III), după temperatura de încălzire.

Astfel prin încălzirea acidului boric sub 130° se obține modificația ortorombică (III), a cărei structură constă din straturi formate din cicluri trimere B_3O_6, unite prin legături de hidrogen.

Ciclurile sînt compuse din trei grupe trigonale plane BO_3, punînd în comun trei atomi de oxigen (prezența grupelor trigonale BO_3 în această modificație a fost dovedită prin spectre *IR* și *RMN*), (fig. 11.26). Prin încălzire la 130—150° modificația ortorombică trece în cea monoclinică (II).

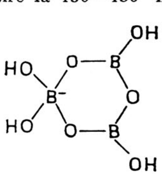


Fig. 11.25. Formula ionului $B_3O_3(OH)_4^-$

Pentru această *formă Zachariasen* a propus inițial (1952) o structură formată din tetraedrii BO_4 și grupe B_2O_5 unite în lanțuri, prin legături de hidrogen. Formarea unei structuri catenare (HBO_2II) din HBO_2 III implică reacția stoechiometrică imaginabilă:

$$n\, B_3O_3(OH)_3 \longrightarrow [B_3O_4(OH)]_n + n\, H_2O$$

Legarea apei de ciclu prin legături covalent-coordinative ar conduce la un atom de bor, înconjurat tetraedric, cu o sarcină formală negativă și un atom de oxigen

cu o sarcină formală pozitivă, ca în formula propusă ulterior (1963) de *Zachariasen*.

A treia modificație (I) a acidului metaboric, care rezultă prin încălzirea modificației II (monoclinică) deasupra temperaturii de 150° este cubică. Din analiza RMN a rezultat, în mod evident, că structura modificației cubice a acidului metaboric constă din grupe tetraedice BO_4, care ar fi probabil legate între ele prin legături de hidrogen puternice (după cum s-a dedus din spectrul IR). Structura cristalină a acestei modificații a fost determinată exact de către *Zachariasen* (1963). În fig. 11.27 care reprezintă configurația structurală de bază, sînt indicate numai poziții ale atomilor de B și O.

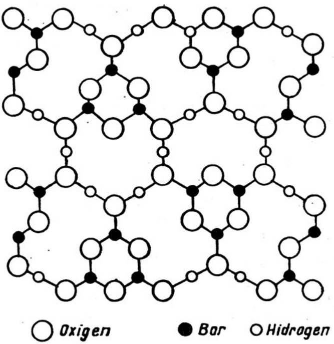


Fig. 11.26. Aranjarea atomică într-un strat al **HBO_2, modificația** ortorombică (III)

Poliborați. În natură, mulți borați se găsesc, **de obicei, în** stare hidratată și în general structura lor este complexă. Astfel **din formulele** brute ale boraților, $K_3B_3O_6$, CaB_2O_4, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, $KB_5O_8 \cdot 4\ H_2O$, $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\ H_2O$ etc. nu se pot deduce structurile anionilor respectivi, care de fapt sînt polimeri ciclici sau lineari, formați prin unirea grupelor BO_3 și BO_4 sau BO_4, prin intermediul atomilor de oxigen.

Astfel, în metaborații anhidri de sodiu și potasiu există polianioni ciclici, care constau din trei grupe trigonale BO_3, având în comun cîte doi atomi de oxigen (fig. 11.28).

În metaboratul de calciu, $(CaB_2O_4)n$, anionul formează o catenă lineară infinită, care constă din grupe trigonale BO_3 **unite prin doi** atomi de oxigen comuni (fig. 11.29):

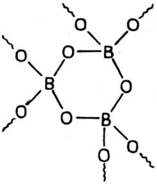


Fig. 11.27. Acidul HBO_2 modificația I

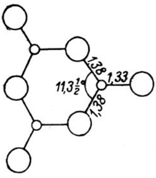


Fig. 11.28. Structura ciclică a boratului trimer $B_3O_6^{3-}$

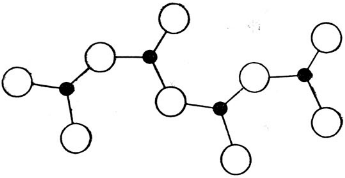


Fig. 11.29. **Structura metaboratului** de calciu, CaB_2O_4

Borații hidratați conțin, deasemenea, polianioni în cristal, însă nu toți polionionii cunoscuți există ca atare în soluție, ci par să fie stabili numai acei care conțin cel puțin o grupă BO_4. Astfel, anionii $B_3O_6^{3-}$ (metaborat) sau $B_3O_3(OH)_3$ (acidul metaboric) se hidratează și pierd structurile lor ciclice inițiale.

În seria meyerhofferitului și inyoitului $[Ca_2B_6O_{11} \cdot n\,H_2O]$ există anionul $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ (fig. 11.30): compus din doi atomi de bor tetraedrici și un atom de bor trigonal.

În structura Colemanitului $CaB_6O_{11} \cdot 5H_2O$ există lanțuri în care anioni ciclici de tipul $B_3O_4(OH)_3^{2-}$ cu 2 grupe BO_4 și una BO_3 sînt uniți printr-un atom de oxigen comun, $[B_3O_4(OH)_3]_n^{2-}$

Structura tetrameră a boraxului $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, conține polianionul $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, care constă din două grupe tetraedrice, avînd comun un atom de oxigen în punte, unite cu două grupe triunghiulare (fig. 11.31):

Pentaboratul de K tetrahidratat $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ conține polianionul $B_5O_6(OH)_4^-$, care constă dintr-o grupă tetraedrică BO_4, legată cu patru atomi de B triunghiulari, prin intermediul atomilor de oxigen, comuni. (fig. 11.32):

Ionul pentaborat anhidru în KB_5O_8 este analog cu acel descris anterior în cazul $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ și constă din cicluri perpendiculare care sînt legate formînd lanțuri în spirală; acestea sînt unite cu lanțurile vecine formând o rețea tridimensională.

Așadar în diferiții poliborați cristalini, anhidri sau hidratați există lanțuri infinite, straturi și rețele tridimensionale ale structurilor ciclice fundamentale.

În ce privește formarea speciilor polinucleare în soluțiile apoase ale boraților, aceasta a fost pusă în evidență prin diferite metode fizicochimice. În schimb stabilirea naturii polianionilor din soluție este o problemă foarte complicată, deoarece foarte probabil coexistă mai mulți polianioni și pot avea loc diferite transformări.

Faptul că anumiți poliborați pot fi precipitați sau cristalizați din soluție, nu constituie dovada existenței acestor polianioni în soluție, deoarece alți anioni mai puțin complecși pot să se recombine ușor în timpul cristalizării.

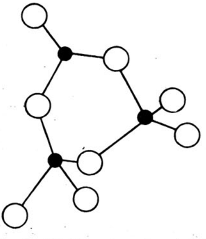


Fig. 11.30. Structura boratului $Ca_2B_6O_{11}\,nH_2O$

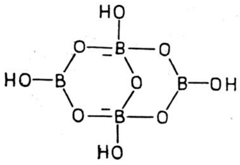


Fig. 11.31. Structura ionului $B_4O_5(OH)_4^{2-}$

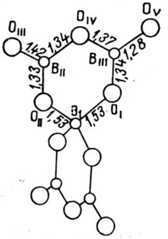


Fig. 11.32. Structura ionului $B_5O_6(OH)_4$

Peroxiborați. În 1923 *H. Menzel* a stabilit, pe baza determinărilor crioscopice și de conductivitate, existența unui ion peroxiborat, în soluțiile de acid boric ce conțin apă oxigenată. Concluziile lui Menzel au fost confirmate prin analiza potențiometrică a reacției care implică formarea complecșilor peroxidici:

$$B(OH)_4^- + nH_2O_2 \rightleftharpoons B(OH)_{4-n}(OOH)_4^- + nH_2O$$

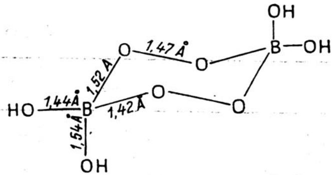


Fig. 11.33. Structura ionului $B_2(O_2)_2(OH)_4^{2-}$

concomitent cu o creștere mare a acidității.

În ce privește sarea cea mai obișnuită, perboratul de sodiu, a fost formulată adesea ca $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ și cîteodată ca $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$.

Spectrele de *RMN* ale sării de sodiu au dus la concluzia că ionul peroxoborat este puternic distorsionat, datorită legăturii peroxidice și că are o structură tetraedrică. Determinările de structură cristalină cu raze X a sării de sodiu (*Hansen*, 1961) au stabilit o configurație dimeră tetraedrică (fig. 11.33) cu unghiul diedru de 64° și formula $B_2(O_2)_2(OH)_4^{2-} \cdot 2Na^+ \cdot 6H_2O$.

11.1.5.4. COMPUȘI CU HALOGENII

Halogenurile borului formează un capitol important în chimia borului, atît prin proprietățile și aplicațiile lor multiple, în special ale trifluorurii, în cadrul trihalogenurilor, cît și prin tipurile deosebite de structură ale halogenurilor inferioare și reacțiile acestora cu diferite substanțe organice.

Trihalogenuri. Acești compuși, cu formula BX_3 (X = F, Cl, Br, I) se cunosc de foarte mult timp, singură triodura a fost preparată ceva mai recent (*Moissan*, 1891).

Datorită utilizării multiple crescînde, trifluorura și triclorura sînt astăzi produse chimice industriale foarte importante.

În stare pură, toate halogenurile sînt incolore, însă tribromura și triiodura se colorează prin expunerea la lumină.

În tabelul următor sînt trecute cîteva dintre proprietățile fizice, cele mai importante. În afară de triodură, la toate celelalte se cunoaște structura, care este trigonală plană (simetrie D_3h). Într-o astfel de structură, numai trei, dintre cei patru orbitali ai stratului de valență al atomului de bor, sînt implicați în legătura chimică. Admițînd o hibridizare sp^2, orbitalul $2P_z$ al borului este formal vacant.

După cum se vede din tabel, valoarea distanțelor $B-X$, determinate experimental, prin difracție de electroni sau raze X, diferă — în fiecare caz, simțitor atît de suma razelor covalente, cît și de valoarea calculată, folosind corecția electroenegativității prin ecuația lui *Schomaker-Stevenson* ($r_{ab} = r_a + r_b - 0{,}09\ (X_a - X_b)$). Diferența a fost explicată, presupunînd un caracter parțial, de legătură dublă rezultînd din *coordinarea inversă*, în care o pereche

Tabelul 11.3

Trihalogenuri de bor

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
$P_t C°$	− 127,1	− 107	− 46	− 49,9
$P_f C°$	− 99,9	12,5	91,3	210
Densitate	1,694(− 124,3°) gaz	1,349 g/cm³	2,6080 g/cm³	—
Structura cristalină	—	hex. $a = 6,150$ $c = 6,603$	hex. $a = 6,406$ $c = 6,864$	—
Distanța B−X exp:	1,30±0,02 Å	1,76 ± 0,02 Å	1,87±0,02 Å	—
r_{ab}	1,34 Å	1,79 Å	1,95 Å	—
∢ $X-B-X$	120° ± 3	120° ± 1	120° ± 6	—
$r_a + r_b$ (raze cov.)	1,52 Å	1,87 Å	2,02 Å	

de electroni neparticipanți ai halogenului interacționează cu orbitalul $2p_z$ formal vacant al atomului de bor.

Acest caracter de dublă legătură parțială, a putut explica caracterul monomer al halogenurilor de bor, în comparație cu caracterul dimer al hidrurii B_2H_6.

Acest caracter parțial de dublă legătură (legătură $p\pi - p\pi$), cauzat de acoperirea orbitalului p complet al halogenului (doi electroni neparticipanți) cu orbitalul 2 vacant al borului, descrește de la BF_3 la BI_3, deoarece perechile de electroni neparticipanți în orbitalul $3p$ al clorului, $4p$ al borului și $5p$ al iodului ar reprezenta cazuri din ce în ce mai puțin favorabile. Un argument în plus pentru acest caracter ipotetic parțial de dublă legătură este dat de *aciditatea Lewis* (tăria relativă ca acceptori) a halogenurilor de bor. În cazul cel mai general proprietățile acceptoare cresc de la BF_3, cel mai slab acceptor, la BBr_3, care este cel mai puternic. Această ordine este inversă aceleia care ar fi de așteptat, considerînd electronegativitățile relative ale halogenurilor, dar este ordinea dictată de descreșterea caracterului de dublă legătură.

Trifluorura de bor, obținută prima dată de *Gay-Lussac* și *Thénard* (1809), a fost preparată de atunci prin multe metode. Metoda folosită cel mai mult pînă în 1940 se bazează pe acțiunea acidului sulfuric asupra unui amestec de fluorină și B_2O_3 sau borax:

$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 4BF_3 + 6CaSO_4 + 2NaHSO_4 + 7H_2O$$

Se mai poate prepara prin încălzirea B_2O_3 cu NH_4BF_4 sau în stare foarte pură prin descompunerea termică a fluoroboratului de diazoniu (*E. Wiberg*, 1937)

$$C_6H_5N_2BF_4 \longrightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

Triclorura de bor se prepară prin clorurarea, la 500°, a unui amestec de B_2O_3 (sau borax) și cărbune:

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 3CO + 2BCl_3$$

În cantitate mică se obține ca impuritate fosgen. În stare pură se poate prepara în laborator prin încălzirea, la temperaturi ridicate, a clorurii de aluminiu cu triflorură de bor.

Tribromura de bor se prepară ca și clorura, sau prin bromurarea directă a borului la temperaturi ridicate. În general, produsele obținute sînt colorate în portocaliu sau roșu, din cauza bromului cu care sînt impurificate. Indepărtarea bromului se poate face prin tratare cu mercur.

Triiodura de bor, se prepară din reacția între BF_3 și AlI_3 sau mai bine încălzind la 200°, hidruroboratul de sodiu (sau cel de litiu la 125°) cu iod. Deoarece produsul astfel preparat este impurificat cu iod, se refluxează soluția de triiodură în sulfură de carbon, în prezență de amalgam de zinc. După îndepărtarea sulfurii de carbon, se obține triiodura pură prin sublimare în vid.

Reacții chimice ale trihalogenurilor de bor. Trihalogenurile de bor cu excepția trifluorurii, hidrolizează repede, dacă se folosesc cantități stoichiometrice de apă:

$$BX_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3HX$$

În prezența unui exces mare de apă reacționează și BF_3. Prin dizolvarea în apă a trifluorurii de bor rezultă o soluție apoasă de acid fluoroboric:

$$4BF_3 + 6H_2O \longrightarrow 3BF_4^- + 3H_3O^+ + B(OH)_3$$

Acidul tetrafluoroboric se mai poate obține și prin dizolvarea acidului boric în HF 50%.

Triclorura și tribromura reacționează energic cu alcooli inferiori și mai încet cu alcooli superiori, formînd esteri (alcooliză)

$$BX_3 + 3ROH \longrightarrow B(OR)_3 + 3HX$$

Triclorura și tribromura reacționează cu amoniacul, dînd o serie de amine și imine, iar triclorura dă cu NH_4Cl la 150°, 3 cloroborazina:

$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \longrightarrow B_3N_3Cl_3H_3 + 9HCl$$ (v. p. 544)

Cu aminele secundare au loc reacții de aminoliză, de exemplu:

$$BCl_3 + 6(CH_3)_2NH \longrightarrow B[N(CH_3)_2]_3 + 3\,N(CH_3)_2\,H_2Cl$$

în timp ce cu anilina rezultă: $B_3Cl_3N_3(C_6H_5)_3$

Trihalogenurile de bor ca *acizi Lewis* au tendința de a forma complecși *donor-acceptor*, cu majoritatea moleculelor covalente care au o pereche de electroni neparticipanți. O reacție tipică este aceea între trimetilamină și BCl_3: $(CH_3)_3N + BCl_3 \longrightarrow (CH_3)_3N : BCl_3$ cînd se obține o substanță cristalină, foarte stabilă, deoarece poate fi recristalizată dintr-o soluție de apă

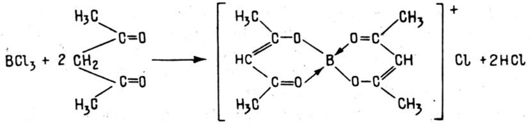
și alcool. Trifluorura reacționează cu acetonitrilul, pentru a da un complex cristalin alb:

$$CH_3CN + BF_3 \longrightarrow CH_3CN : BF_3$$

iar cu dimetileterul un compus lichid incolor:

$$(CH_3)_2O + BF_3 \longrightarrow (CH_3)_2O : BF_3$$

Cu β-dicetone, ca de exemplu acetilacetona are loc o reacție interesantă, conducînd la un produs cristalin, care este probabil o *clorură de boroniu*:



Halogenurile de bor reacționează cu halogenuri metalice formînd tetrahalogenoborați.

Astfel, trifluorura de bor reacționează ușor cu fluoruri metalice formînd tetrafluoroborați.

Tetrafluoroborații alcalini sau alcalino pămîntoși se pot obține și din reacția între trifluorură de bor și alte halogenuri alcaline sau alcalinopămîntoase, ca de exemplu:

$$4BF_3 + 3KCl \longrightarrow 3KBF_4 + BCl_3$$

Fluoroborații hidrolizează într-un mod complex în soluție acidă, dar sărurile alcaline nu sînt, în general, prea mult hidrolizate. Majoritatea fluoroboraților alcalini pot fi precipitați, în stare anhidră din soluțiile lor apoase concentrate. Dintre aceștia cei mai greu solubili sînt fluoroboratul de potasiu (care se găsește și în natură ca mineral-avogadrit) și de rubidiu.

Trifluorura de bor formează cu clorura de nitrosil și de nitril, fluoroborați de nitrosil și nitril. Se cunosc și mulți fluoroborați organici. Structura ionului fluoroborat indică o micșorare a caracterului parțial de dublă legătură între B și F. Toți atomii de fluor sînt echivalenți și distanța interatomică B—F în $RbBF_4$ este 1,43 Å, în comparație cu 1,30 Å din BF_3.

Această creștere evidentă a distanții B—N este probabil rezultatul parțial al faptului că orbitatul 2 *pz*, vacant în BF_3, este complect ocupat în ionul BF_4^- și astfel, în acest caz, nu poate avea loc o legătură inversă sau *caracter parțial de dublă legătură*, repulsiile electro-statice dintre atomii de fluor contribuind deasemenea la această creștere a valorii legăturii B—F.

Spre deosebire de aceștia, tetracloroborații se obțin în condiții mai speciale. Astfel, *Muetterties* (1957) a preparat tetracloroborații de potasiu, rubidiu și cesiu, prin reacții în tub închis, la circa 500°, între BCl_3 și clorurile respective.

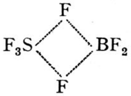
Se cunosc o serie de tetracloroboraţi de tetralchilamoniu, ca de exemplu $[(C_2H_5)_4N]^+BCl_4^-$, ca şi tetracloroboraţi de carboniu.

În timp ce tetracloroboraţii alcalini hidrolizează cu explozie, sărurile de tetraalchilamoniu şi de carboniu hidrolizează relativ încet.

Tetrabromo- şi tetraiodoboraţii au fost preparaţi în număr mai redus. Aceasta s-ar datora mai ales dificultăţilor experimentale întîlnite la manipularea trihalogenurilor respective. Se cunosc cîţiva tetrabromoboraţi dela săsuri cuaternare de amoniu şi cel de tropeniu, din reacţia între cicloheptatrienă şi BBr_3 în clorură de metilen ca şi tetraiodoboraţii respectivi.

Toţi tetrabromo- şi iodoboraţii hidrolizează rapid. Tetraiodoboraţii sînt fotosensibili, devenind purpurii prin expunere la lumină. Acest schimb de culoare ar sugera că iodul se formează ca rezultat al unei reacţii redox, fotochimic induse.

Unele halogenuri covalente formează complecşi donor-acceptor diferiţi de tetrahalogenoboraţii. Fluoruri covalente de SF_4 şi SeF_4 formează complecşi stabili care probabil ar avea *punţi de fluor*, ca de exemplu:



cu atomul de bor coordinat cu 4 atomi de fluor, iar cel de S cu 5 atomi de fluor. S-ar putea ca acest compus să fie formulat ca $[SF_3]^+[BF_4]^-$. Perechea de electroni neparticipanţi ai atomului de sulf, ar ocupa o poziţie de coordinaţie, în timp ce 5 atomi de fluor să ocupe poziţiile octaedrice rămase.

Trihalogenurile de bor sînt în special importante prin aplicaţiile lor în cataliza unei varietăţi mari de reacţii organice. Este adevărat că în cazul multor procese catalitice, rolul trihalogenurilor de bor este adesea neclar. Totuşi, în majoritatea cazurilor se presupune formarea sau accelerarea unor intermediari ionici. Există multe reacţii în care trihalogenurile de bor reacţionează formînd specii ionice, fie prin formarea de complecşi, urmată de o ionizare sau prin producerea ionizării altor specii moleculare prin formare de complecşi.

Substituţii electrofile prin ioni formaţi în acest mod, reprezintă un tip de cataliză prin halogenurile de bor.

În *sinteza Friedel-Crafts*, funcţia trihalogenurilor de bor poate fi reprezentată prin următoarele etape:

$$RCOOCH_3 + BF_3 \longrightarrow RCOOCH_3 \cdot BF_3$$

$$RCOOCH_3 \cdot BF_3 \longrightarrow CH_3COBF_3^- + RCO^+$$

$$RCO^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5COR + H^+$$

În cazul esterificărilor catalizate de BF_3 sînt de asemenea importante echilibre suplimentare, ca de exemplu:

$$H^+ + RCOOH \rightleftharpoons RCOOH_2^+ \rightleftharpoons RCO^+ + H_2O$$

$$RCO^+ + R'OH \longrightarrow RCOOR'H^+ \longrightarrow RCOOR' + H^+$$

Trifluorura de bor a fost folosită ca un catalizator eficace, în diferite condensări și transpoziții, care pot fi efectuate în mediu acid, cum ar fi *condensarea aldolică* și *transpoziția Claisen.*

Polimerizarea olefinelor poate fi ușor realizată folosind trifluorură sau triclorură de bor, în prezența unui co-catalizator protonic.

Trifluorura de bor poate fi folosită cu succes în prezența de HF, în industria petrolieră la cracarea hidrocarburilor.

Izomerizarea alcanilor și alchenelor poate fi, deasemenea, realizată de BF_3 și BCl_3 în prezență de co-catalizatori protonici (H_2O, HX).

Diborotetrahalogenuri (Tetrahalogenodiboranii), B_2X_4(X = F, Cl, Br, I) Primul compus cunoscut a fost B_2Cl_4, preparat de către *Stock* și colaboratori (1925); ulterior (1949) au fost preparate dibrorotetra-bromura și iodura, iar în 1958, diborotetrafluorura.

În timp ce la temperatura obișnuită B_2F_4 este un gaz, B_2Cl_4 și B_2Br_4 sînt lichide incolore, iar B_2I_4, o substanță solidă galben deschis.

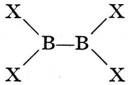
În tabelul 11.4 sînt trecute cîteva din proprietățile fizice ale acestor halogenuri:

Tabelul 11.4

Proprietăți fizice ale halogenurilor inferioare ale borului

	B_2F_4	B_2Cl_4	B_2Br_4	B_2I_4
Pt°C	−56,0	−92,6	—	descompunere, 125
Pf°C	−34	65,5	22,5 (5,5 mm)	60 ($1,10^{-4}$ mm)
Parametri structurali				
B−X	1,32 Å	1,72 Å	—	—
B−B	1,67 Å	1,75 Å	—	—
∢ XBX	120°	121°,5	—	—
∢ XBB	—	119°,6	—	—

Este probabil că toate aceste halogenuri au structuri asemănătoare, deși nu se cunosc decît numai pentru fluorură și clorură. În stare solidă, ambele au o structură plană centrosimetrică. În cazul B_2Cl_4 celula elementară este ortorombică (a = 11,9000 Å, b = 6,281 Å și c = 7,690 Å) cu patru unități B_2Cl_4; celula elementară a B_2F_4 este monoclinică cu parametrii a_0 = 5,49 Å, b_0 = 6,53 Å, c_0 = 4,83 Å și β = 102°,5



În schimb, studiile spectroscopice (IR și Raman) au arătat că, atît în stare lichidă cît și de vapori, B_2Cl_4 nu are o structură plană, ca în stare solidă, ci mai degrabă are simetria D_{2d}. Determinările de diferacție de electroni au arătat că, în stare de vapori, cele două grupe BCl_2 se află în planuri perpendiculare unul pe celălalt (fig. 11.34).

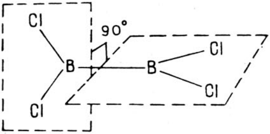


Fig. 11.34. Structura compusului B_2Cl_4

S-ar părea că structura plană, în stare solidă, provine de la un efect de rețea și că structurile determinate pentru stările lichidă și gazoasă, pot avea mai multă importanță cînd se iau în considerare proprietățile chimice.

Metodele de preparare sînt următoarele:

Diborotetrafluorura a fost preparată prima dată printr-o reacție de schimb de halogen, la $-80°$:

$$B_2Cl_4 + SbF_3 \longrightarrow B_2F_4 + SbCl_3$$

După ce produsul volatil este supus unei noi tratări cu SbF_3 pură și se fracționează, se obține B_2F_4 destul de pură cu un randament de 80%.

O metodă de preparare mai satisfăcătoare a fost indicată în 1963 și se bazează pe reacția, la $-80°$, dintre tetrafluorură de sulf și monoxid de bor:

$$2(BO)_n + 2nSF_4 \longrightarrow nB_2F_4 + 2nSOF_2$$

cînd se obține un produs de mare puritate și cu un randament bun.

Diborotetraclorura, a mai fost obținută printr-un procedeu analog, aceluia descris de *Stock* și anume trecînd vapori de BCl_3, la presiune redusă printr-un arc electric de mercur:

$$2BCl_3 + 2Hg \longrightarrow B_2Cl_4 + Hg_2Cl_2$$

O altă metodă de sinteză se bazează pe reacția între vaporii de BCl_3, la 450 mm presiune și monoxid de bor, la temperatură de peste 200°:

$$6(BO)_n + 4nBCl_3 \longrightarrow 2nB_2O_3 + 3nB_2Cl_4$$

În 1965, *F.E. Brinkman* obține B_2Cl_4, în fază gazoasă prin reacția de schimb între B_2F_4 și BCl_3 și deci ar putea deveni cea mai bună metodă de preparare.

Diborotetrabromul, se prepară astăzi printr-o singură metodă și anume din reacția între B_2Cl_4 și BBr_3 la $-80°$:

$$4BBr_3 + 3B_2Cl_4 \rightleftharpoons 3B_2Br_4 + 4BCl_3$$

Pe măsură ce rezultă BCl_3, aceasta se îndepărtează astfel că rămîne excesul de BBr_3 și B_2Br_4, care pot fi separate prin condensare fracționată.

Diborotetraiodura, a fost obținută prin descompunerea triiodurii de bor:

$$2\,BI_3 \longrightarrow B_2I_4 + I_2$$

folosind descărcări cu frecvențe radio. Produsul brut este purificat prin resublimare la 60°—70° și sub o presiune foarte redusă.

Reacții chimice ale diborotetrahalogenurilor (tetrahalogenodiboranilor). Datorită proprietăților fizice convenabile, a sintezei relativ ușoare și a reactivității sale chimice, chimia diborotetraclorurii a fost cea mai bine studiată.

Ca și triclorura de bor și diborotetraclorura hidrolizează ușor, la temperatura obișnuită:

$$B_2Cl_4 + 4H_2O \longrightarrow B_2(OH)_4 + 4HCl$$

Acidul diboronic rezultat este un produs solid alb, care încălzit la 100°, în vid, trece în modificație albă a monoxidului de bor.

Foarte asemănătoare hidrolizei este reacția cu o amină secundară, de exemplu cu dimetilamină:

$$B_2Cl_4 + 8(CH_3)_2NH \longrightarrow B_2[N(CH_3)_2]_4 + 4(CH_3)_2NH_2Cl$$

cînd rezultă dibor-tetrakis-dimetilamina, un lichid incolor, puțin volatil, care la rîndul ei, prin hidroliză dă acid diboronic.

Prin alcooliză cu alcool metilic sau etilic se obțin dibortetra-alcoxizii respectivi:

$$B_2Cl_4 + 4CH_3OH \longrightarrow B_2(OCH_3)_4 + 4HCl$$

Ca și trihalogenurile, diborotetrahalogenurile sînt deficiente în electroni și deci vor funcționa ca acizi Lewis.

Astfel, diborotetrafluorura și diborotetraclorura reacționează ușor cu trimetilamina, reacția cu derivatul clorurat fiind mai energică:

$$B_2Cl_4 + 2N(CH_3)_3 \longrightarrow B_2Cl_4 \cdot 2N(CH_3)_3$$

Acest aduct este o substanță cristalină albă, care sublimă ușor în vid la 90°. Chiar la temperatura de 250° nu se disociază în trimetilamină și monoaductul respectiv.

Determinările de greutate moleculară atît pentru diborotetrafluorura-bis-trimetilamină, cît și pentru diborotetraclorura-bis-trimetilamină, au stabilit că atît în fază de vapori, cît și în benzen, acești aducți sînt tetrameri, $[B_2X_4 \cdot 2N(CH_3)_3]_4$.

Nu s-a putut da vre-o explicație pentru formarea tetramerului. În cazul monomerului ar avea loc o saturare a stratutului de valență pentru ambii atomi de bor. Natura legăturii responsabile pentru tetramer trebuie să fie foarte neobișnuită deoarece nu există orbitali liberi în straturile de valență a nici unuia dintre atomi.

Diborotetraclorura formează cu acetonitrilul un aduct, de tipul: B_2Cl_4: $2CH_3CN$.

Caracterul bibazic, ca acid Lewis, al diborotetraclorurii rezultă din compușii pe care îi formează cu eterii. Astfel, cu eterul etilic se cunosc dieteratul și monoeteratul. Compusul diborotetraclorura- bis-dietileter este un produs cristalin alb, stabil în prezență de vapori de eter. În lipsa unui exces de eter, dieteratul pierde eter etilic, iar în vid cedează pînă cînd se formează monoeteratul, care este un lichid incolor.

Din reacția între B_2Cl_4 și $[N(CH_3)_4]Cl$ în HCl anhidru, rezultă hexaclorodiboronatul de tetrametilamoniu, sub forma unui produs cristalin alb.

B_2Cl_4 reacționează la $-80°$ cu fosfină, formînd diborotetraclorura-bisfosfină, sub forma unui complex solid alb, stabil sub 65°.

Una dintre cele mai interesante categorii de reacții, ale diborotetrahalogenurilor este adiția lor la molecule organice nesaturate. Astfel, s-a constatat că la $-80°$, B_2Cl_4 absoarbe etilenă (la o presiune puțin mai mare ca 1 atm) formînd aductul:

$$B_2Cl_4 + C_2H_4 \longrightarrow Cl_2BCH_2{-}CH_2BCl_2$$

1,2-*bis*-dicloroboriletanul (sau etilen-*bis*-dicloroboran), care la temperatura obișnuită este un lichid monomer. Structura sa a fost verificată prin analiză roentgenografică pe substanța în stare solidă.

S-a obținut, de asemenea, și compusul $F_2BCH_2CH_2BF_2$, însă reacția are loc mult mai încet, chiar la temperatura de $-23°$.

Prin agitarea, timp de 48 ore, la $-80°$ a unui amestec de B_2Cl_4 și 1,4 ciclohexadienă, în exces, se obține 4,5-*bis* dicloroborilciclohexan. Dacă cei doi reactanți sînt în raport stoichiometric și amestecul se agită, tot 48 de ore, dar la 0°, atunci se obține ca produs principal 1, 2, 4, 5, *tetrakis*-dicloroborilciclohexan.

Prin introducerea acetilenei într-un recipient, conținînd B_2Cl_4 lichidă și menținut mai mult ore la $-80°C$, masa solidă, formată la început prin absorbirea acetilenei, trece treptat într-un lichid, care nu este altceva decît 1,2 *bis* dicloroboriletilena. Diborotetraclorura reacționează astfel cu agenți oxidanți: cu oxigen, la $-80°$, are loc reacția:

$$6B_2Cl_4 + 3O_2 \longrightarrow 2B_2O_3 + 8BCl_3$$

cu clor și brom au loc reacțiile următoare:

$$B_2Cl_4 + Cl_2 \xrightarrow{-45°} 2BCl_3$$

$$3B_2Cl_4 + 3Br_2 \xrightarrow{-23°} 4BCl_3 + 2BBr_3$$

Fără excepție, diborotetrahalogenurile suferă o disproporționare, rezultînd trihalogenura respectivă și *subhalogenuri*. Cea mai stabilă este B_2F_4, care se disproporționează lent chiar la 100°. Diborotetraclorura lichidă se descompune lent la temperatura camerii, în timp ce în cazul diborotetrabromurii disproporționarea are loc rapid. Deci stabilitatea scade pe măsură ce crește greutatea atomică a halogenului. Faptul că B_2I_4 este tot așa de stabilă ca și B_2Cl_4, s-ar explica prin aceea că, spre deosebire de celelalte halogenuri, este solidă la temperatura obișnuită. Aceste subhalogenuri sînt deobicei intens colorate. Cel mai bine sînt cunoscute subclorurile. Astfel, tetrabortetraclorura B_4Cl_4 (tetracloro-closo-tetraboran) se obține ca produs secundar la sinteza diborotetraclorurii, sau la disproporționarea acesteia, la temperatura camerii sau la fotoliză. Este o substanță cristalină galben deschis, ușor volatilă în vid și stabilă pînă la 70°.

Tetraborotetraclorura diferă, din multe puncte de vedere, de B_2Cl_4. Astfel, pe cînd B_2Cl_4 reacționează cu alcoolul metilic, formînd metoxid, B_4Cl_4

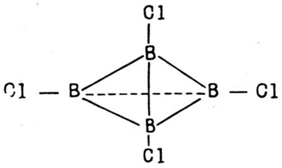


Fig. 11.35. Structura compusului B_4Cl_4

reacționează cu degajare de 3 mol de hidrogen pentru un mol de B_4Cl_4. Această reacție a fost prima indicație că în B_4Cl_4 legătura este esențial diferită de aceea din B_2Cl_4 și a condus la prezicerea unei structuri tetraedrice de atomi de bor, cu cîte un atom de clor legat de fiecare atom de bor. Această structură a fost confirmată din studiile de difracție de raze *X* (fig. 11.35):

În 1959, *Atoji* și *Lipscomb* au izolat din produsele de disproporționare ale diborotetraclorurii un compus violet cu formula B_8Cl_8. În ce privește, structura, atomii de bor se află în vîrfurile unui dodecaiedru trigonal distorsionat, avînd legat fiecare cîte un atom de clor *(I. Kane, A. G. Mossey*, 1971*)*.

Produsul cel mai important al disproporționării diborotetra clorurii este un compus roșu paramagnetic, $B_{12}Cl_{11}$ (dodecaboroundecaclorura). Structura dodecaboroundecaclorurii, compatibilă cu spectrul IR și proprietățile chimice, constă dintr-un poliedru cu 10 atomi de bor, identic cu acela găsit pentru $B_{10}H_{10}^{2-}$. Opt atomi de clor sînt legați la cei opt atomi de bor ecuatoriali, o grupă BCl_2 legată la unul din atomii de bor din vîrf și o grupă lineară BCl π-legată, în interiorul poliedrului, la celălalt vîrf.

Se cunosc puține reacții ale acestui compus. Cea mai neobișnuită este reacția de hidroliză. Spre deosebire de B_2Cl_4 și B_4Cl_4, dodecaboroundecaclorura suferă o hidroliză mai rapidă în soluție acidă, decît în soluție bazică. Prin tratare cu trimetilamină, în metilciclohexan, la —80°, se formează un aduct, $B_{12}Cl_{11}\cdot 2\,N(CH)_3)_3$, cînd dispare și culoarea roșie caracteristică.

11.1.5.5. CARBURA DE BOR, B_4C

Se obține prin reducerea oxidului B_2O_3 cu cărbune, în cuptor electric, este o substanță foarte dură, greu fuzibilă și inertă din punct de vedere chimic. Face parte din categoria carburilor covalente și are o structură foarte neobișnuită; atomii de carbon se găsesc în catene lineare de cîte 3, (C_3), iar atomii de bor în icosaedre B_{12} (ca în borul cristalin). Aceste unități structurale C_3 și B_{12} sînt aranjate într-o rețea asemănătoare clorurii de sodiu. Legăturile dintre atomii de carbon și atomii de bor, ca și dintre atomii de bor din diferite icosaedre, sînt legături covalente. După alți autori, în rețea, ar exista catene CBC și icosaedre $B_{11}C$, astfel că această carbură de bor cu compoziție B_4C ar putea fi formulată structural, cel puțin în primă aproximație, ca ($B_{11}C$) (CBC) sau ca $(CBC)^+$ $(B_{11}C)^-$ pentru a indica transferul de sarcină probabil.

Indiferent de formularea structurală teoretică $C_3^{2+}B_{12}^{2-}$ sau $(CBC)^+$ $(B_{11}C)^-$, 38 de electroni sînt atribuiți icosaedrului și 10 catenei. Fiecare model teoretic este compatibil cu caracterul de semiconductor observat la carbura cu compoziția B_4C.

11.1.5.6. BORURI

Prin boruri se înţeleg compuşii borului cu elemente mai puţin electronegative decît el însuşi, adică metalele. Adeseori sînt considerate boruri şi compuşii cu elemente mai puţin metalice (As) sau chiar nemetalice (P).

Desigur, aproape fiecare metal poate forma cel puţin o borură şi tabelul următor, în care sînt trecute tipurile cele mai semnificative, permite să se vadă cît de vastă este această clasă de compuşi. Totodată rezultă şi alte aspecte, ca de ex., multiplicitatea compuşilor metal-bor şi absenţa compuşilor corespunzători regulelor normale de valenţă (tabelul 11.5).

Tabelul 11.5

Boruri

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
LiB_4	BeB_2		B_4C	BN			
	BeB_6		$B_{13}C_2$				
	BeB_{12}						
NaB_6	MgB_2	AlB_2	B_4Si	BP			
		αAlB_{12}	$B_{12}Si$	$B_{13}P_2$			
		γAlB_{12}					
KB_6	CaB_5	ScB_2	TiB_2	VB	CrB	MnB	Co_3B Ni_3B
				VB_2	CrB_2	MnB_2	Fe_2B Co_2B Ni_2B
							FeB CoB NiB
	SrB_6	YB_2	ZrB_2	NbB	MoB	Tc_7B_3	$Ru_{11}B_8$ Rh_7B_3 Pd_5B
		YB_6	ZrB_{12}	NbB_2	Mo_2B_5		RuB_2
		YB_{12}					
	BaB_6	LnB_4	HfB_2	TaB	W_2B_5	Re_7B_3	OsB_2 $IrB_{1,1}$ Pt_3B
		LnB_6		TaB_2	WB_4	ReB	Os_2B_5 PtB
		LnB_{12}				ReB_2	
			ThB_4		UB_2		
			ThB_6		UB_4		
					UB_{12}		

Borurile metalice pot fi obţinute prin combinarea directă a elementelor în vid, la temperatură înaltă ($\sim 2000°$), prin reducerea unui oxid metalic cu un amestec de carbură de bor şi cărbune, sau prin electroliza unor boraţi topiţi.

În general, borurile sînt substanţe dure, refractare şi bune conducătoare din punct de vedere termic şi electric (De exemplu ZrB_2 şi TiB_2 au conductivităţi de 10 ori mai mari decît acele ale metalelor respective, iar punctele de topire sînt cu 1000° mai înalte). De obicei sînt foarte stabile şi inerte la acţiunea agenţilor chimici, dar oxidanţi bazici ca Na_2O_2 le descompun la încălzire. Întocmai ca în cazul fazelor intermetalice, stoichiometria şi structurile lor sînt determinate mai mult de cerinţele reţelelor borului şi a metalelor, decît de raporturile de valenţă, precum şi de tendinţa atomilor de bor de a se uni între ei.

Tipurile respective variază de la M_4B la MB_{12}. În general, borurile superioare sînt formate de metale cu atomi mari, în timp ce atomii metalici mici tind să formeze boruri bogate în metal.

R. Kiesling a clasificat borurile după cum urmează, în patru grupe bazate pe aranjarea atomilor:

1. *Boruri cu atomi de bor izolați*, care includ borurile inferioare, de tipurile: M_4B, M_3B, M_2B, M_5B_2 și M_7B_3, în care raportul M/B este mai mare ca doi sau trei și atunci centrul fiecărei molecule este prea depărtat de celelalte pentru a permite formarea de legături directe bor-bor, și deci acești atomi se găsesc izolați.

În structurile M_4B și M_2B, atomii de bor se află în golurile prismelor trigonale sau antiprismelor patratice, între multiplele straturi ale atomilor metalici. În alte boruri, atomii metalici sînt aranjați în structuri aproximativ compacte, cu atomii de bor în interstiții trigonal prismatice.

2. *Boruri cu lanțuri în zig-zag:*

a) lanțuri simple, MB, (de exemplu FeB)

b) lanțuri duble în M_3B_4 (de exemplu Cr_3B_4)

datorită faptului că prin creșterea conținutului de bor și prin aranjarea atomilor de bor, aceștia se pot uni formînd catene (fig. 11.36).

3. *Boruri cu rețele bidimensionale de atomi de bor*, reprezentate prin compuși de tipul MB_2 și M_2B_5. Din această categorie fac parte unele dintre borurile cele mai dure, mai refractare și cu cea mai bună conductivitate electrică.

Boruri de tipul MB_2 formează metalele tranziționale din grupele III—VI precum și MgB_2 și AlB_2.

Structurile cristaline ale compușilor de tip MB_2 sînt foarte simple, constînd din straturi alternative (de-a lungul axei *c*), hexagonale, de atomi metalici aranjați compact și straturi de atomi de bor (în interstiții), ca în fig. 11.37.

Boruri de tipul M_2B_5 formează Mo și W (prima cu structură hexagonală și cealaltă romboedrică).

4. *Boruri cu rețele tridimensionale*, din care fac parte compuși de tipurile MB_4, MB_6, MB_{12}.

a) *Tetraboruri*, MB_4

Au fost preparate și determinate structurile tetraborurile lantanidelor (cu excepția Eu și Pm), a unor actinide (Th, U, Pu) și a calciului. Toate au o structură comună de simetrie tetragonală.

În cazul UB_4, celula elementară este formată din 4 atomi de U și 16 atomi de B.

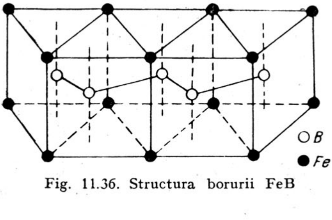


Fig. 11.36. Structura borurii FeB

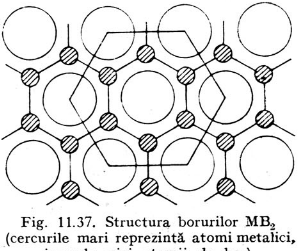


Fig. 11.37. Structura borurilor MB_2 (cercurile mari reprezintă atomi metalici, iar cele mici atomii de bor)

Structura tetraborurilor este un amestec unic al elementelor octaedrice ale structurii MB_6 și al elementelor hexagonale ale structurii MB_2 (fig. 11.38).

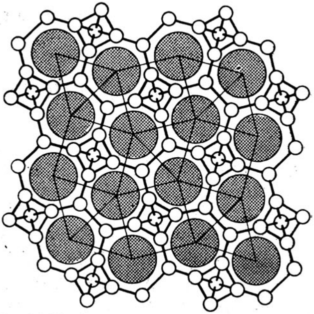


Fig. 11.38. Structura borurilor MB_4 (cercurile mari reprezintă atomii metalici, iar cele mici atomii de bor; se observă asamblarea octaedrilor B_6)

b) *Hexaboruri* MB_6. S-au preparat și se cunosc o serie de proprietăți ale hexaborurilor cubice formate de aproximativ 20 de specii de atomi metalici, diferiți atît în ce privește structura electronică cît și dimensiunile lor (metale alcalino-pămîntoase, lantanide, Th, Pu).

Structura hexaborurilor este foarte simplă și formal analoagă cu aceea a CsCl, avînd octaedri B_6 centrați în vîrfurile cubului (în locul ionilor de Cl^-); toți atomii de bor se află pe muchiile cubului constituind astfel o rețea tridimensională infinită, care permite aranjarea unor atomi metalici mari în centrele cuburilor (fig. 11.39).

c) *Dodecaboruri* MB_{12}. Se cunosc dodecaboruri ale lantanidelor, din a doua jumătate a seriei (Tb-Lu), ale scandiului, ytriului, zirconiului, uraniului și plutoniului. Struetura acestora (determinată prin difracție de raze X, pe pulberi și monocristale) constă din atomii metalici M și cuboctaedri B_{12} aranjați în acelaș mod ca ionii de Na^- și Cl^- în NaCl. Fiecare atom de bor formează o legătură externă, de-a lungul axei binare, cu un atom structural echivalent din cuboctaedrul vecin. Astfel, fiecare poliedru B_{12} este legat prin 12 astfel de legături, cu cele 12 poliedre vecine într-o rețea tridimensională (fig. 11.40).

Aceste dodecaboruri au puncte de topire ridicate, sînt foarte dure și bune conducătoare de electricitate.

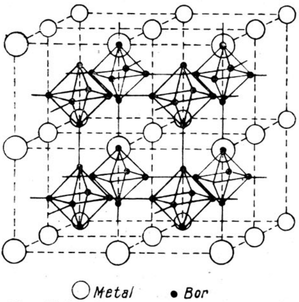


Fig. 11.39. Structura borurilor MB_6

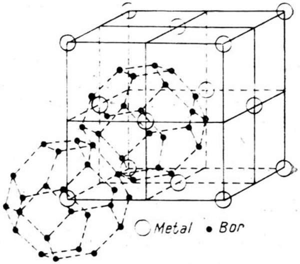


Fig. 11.40. Structura borurilor MB_{12}

11.2. ALUMINIUL

11.2.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Pe cînd alaunii au fost cunoscuți încă din antichitate, aluminiul metalic a fost obținut abia în 1825-27, de *Oerstedt* și *Wöhler*.

Aluminiul, cel mai răspîndit element metalic în scoarța pămîntului, se găsește sub formă de compuși și anume în silicați, ca de exemplu:

Feldspați: ortoză $K[AlSi_3O_8]$, *albita*, $Na[AlSi_3O_8]$ *anortita*, $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Mice: biotita, $K(Mg,Fe)_3([(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2]$

muscovita, $KAl_2[(AlSi_3O_{10}(OH, F)_2]$

nefelina, $Na[AlSiO_4]$ și *leucita* $K[AlSi_2O_6]$, care înlocuiesc uneori feldspații în roce. Prin degradarea, pe cale mecanică și chimică, a feldspaților, micelor și zeoliților, s-a format caolinul, care conține în cea mai mare parte caolinit, $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$.

O deosebită importanță o prezintă oxidul de aluminiu, Al_2O_3 (*corindon*, sau *safir* și *rubin* cînd este colorat), hidroxizii $Al(OH)_3$, *hidrargilita* sau *gibbsita*, $AlO(OH)$, *diaspor* și *böhmit*, ca și *bauxita* (amestec de $Al(OH)_3$ și $AlO(OH)$ și diferite impurități ca SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, etc.). Un mineral care, alături de bauxită, este important pentru obținerea aluminiului este *criolita*, $Na_3[AlF_6]$. Acesta se găsește în cantități mai mari numai în Groenlanda.

11.2.2. OBȚINEREA ALUMINIULUI

În ultimele două decenii, industria aluminiului s-a dezvoltat într-un ritm foarte rapid. Creșterea producției de aluminiu se explică, înainte de toate, prin proprietățile sale extrem de valoroase, prin diversitatea domeniilor de utilizare și printr-o mare răspîndire a minereurilor de aluminiu.

În decursul timpului au fost propuse multe procedee pentru obținerea aluminiului, dar puține au avut o importanță industrială, iar altele au fost părăsite, atunci cînd s-a găsit un procedeu mai economic. Din aceste motive, ele nu prezintă decît doar un interes istoric și deaceea nu vor fi menționate.

Toate procedeele folosite astăzi pentru *obținerea industrială a aluminiului se bazează pe descompunerea electrolitică a oxidului de aluminiu pur*, dizolvat în *criolită topită* (*Héroult*; *Hall*, 1886).

Deoarece oxidul de aluminiu nu se găsește, în cantități mari în natură, sursa principală pentru obținerea aluminiului o constituie bauxitele, care conțin 49—63% Al_2O_3. Însă cum acestea se găsesc rar în stare pură, trebuie mai întîi îndepărtate impuritățile. În acest scop se procedează, fie la dizolvarea acestora rămînînd compușii puri de aluminiu sau la dizolvarea compușilor de aluminiu, rămînînd impuritățile. În industrie se folosește exclusiv cea de a doua cale, care se cunoaște sub numele de *procedeul Bayer*. În afară de proce-

deul Bayer există și alte procedee pentru obținerea oxidului de aluminiu, chiar și acelea care folosesc prima cale de îndepărtare a impurităților, însă ele au rămas fără importanță din punct de vedere industrial.

O altă grupă de procedee se referă la dezagregarea alumino-silicaților. În timp ce în cazul procedeului Bayer, se folosește un mediu bazic pentru dezagregarea bauxitelor, în cazul silicaților este necesară o dezagregare acidă, care prezintă însă diferite dificultăți.

11.2.2.1. OBȚINEREA Al_2O_3 PUR

1) **Procedeul Bayer.** Se folosește în special la prelucrarea bauxitelor europene, în care predomină *böhmită* și care au un conținut mic de SiO_2. Bauxitele brute sînt sfărămate și apoi supuse unei precalcinări în cuptoare rotative tubulare, în scopul de a fi uscate și a distruge substanțele organice conținute, care deranjează în procesul de agitare.

Temperatura de calcinare nu trebuie să depășească 450°, deoarece dăunează dezagregării bauxitei. Bauxita astfel calcinată este mărunțită, apoi măcinată umed și după aceea este agitată cîteva ore cu leșia de dezagregare, pentru care este hotărîtor *raportul caustic* $Na_2O:Al_2O_3$, (pentru bauxitele europeene, aceasta este 1,8:1).

Amestecul de bauxită-leșie este introdus în autoclave, încălzite cu abur și în care are loc dezagregarea, sub agitare continuă la o temperatură de 160°—170° și o presiune de 7—8 atm. Dacă bauxitele conțin cantități mari de diaspor, atunci trebuie folosită o concentrație mai mare a soluției de hidroxid de sodiu, precum și o presiune mai ridicată. Dezagregarea durează aproximativ 6—8 ore.

Randamentul în Al_2O_3, sub formă de hidroxoaluminat, reprezintă 85%—95% și depinde esențial de conținutul de silice, în prezența căreia se formează aluminosilicat de sodiu:

$$2AlO(OH) + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4(OH_2)_2]$$

$$AlO(OH) + SiO_2 + NaOH \longrightarrow Na[AlSiO_4] + H_2O$$

După terminarea dezagregării, pulpa este trecută în vasul de separarea aburului, iar apoi se scurge în agitatoare pentru diluarea cu apă. Această operație este necesară deoarece separarea hidroxidului de aluminiu are loc numai la o anumită concentrație a hidroxidului de sodiu.

Limpezirea leșiei, adică separarea componenților insolubili din bauxită are loc în vasele de îngroșare; rezidiul, colorat în roșu prin conținutul de oxid de fier, poartă denumirea de *șlam roșu*.

În sistemul de vase de îngroșare și spălare în contra-curent, șlamul roșu se separă și se spală de soluția de hidroxoaluminat, iar apoi se pompează la haldă. Șlamul roșu conține circa 55—60% substanță solidă (care constă din circa 70% Fe_2O_3, iar restul TiO_2, $Al(OH)_3$ care s-a separat din soluție și aluminosilicatul de sodiu insolubil) și 45—40% apă.

Deversatul din vasele de îngroșare este trecut prin filtre, pentru separarea completă a șlamului roșu, în stare de suspensie, apoi este răcit la circa 70°,

în schimbătoarele de căldură și la urmă pompat în vasele de descompunere, cu funcționare periodică sau continuă. Se adaugă acum hidroxid de aluminiu (din șarja anterioară) pentru însămînțare (cantitatea variind după conținutul de Al_2O_3 din soluție) și se agită la temperatura de 60°, timp de 100 ore, cînd se separă hidroxidul de aluminiu (Hidrargillită):

$$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2] + H_2O \longrightarrow H[Al(OH)_4(H_2O)_2] + NaOH$$

$$H[Al(OH)_4(H_2O)_2] \longrightarrow Al(OH)_3 + 3H_2O$$

Procesul se continuă atîta timp pînă cînd raportul inițial $Na_2O:Al_2O_3 = 1{,}8:1$, ajunge la valoarea 4:1. Hidroxidul de aluminiu separat este filtrat la filtre de vid, iar soluția, care conține 120—140 g/l Na_2O este evaporată și reintrodusă în circuit ca leșie de dezagregare a unei noi șarje de bauxită.

Hidroxidul de aluminiu este calcinat apoi în cuptoare rotative, la 1200°—1300°, pentru a fi trecut total în α—A_2O_3 deoarece γ—Al_2O_3 este higroscopic.

De modul cum a fost condusă calcinarea hidroxidului depind, în mare măsură, proprietățile fizice și chimice ale produsului finit, importante pentru electroliza în topitură.

Procedeul turnurilor. Acesta este o variantă a procedeului anterior, care nu se deosebește cu nimic din punct de vedere chimic, ci folosește pentru dezagregare o soluție de hidroxid de sodiu, mai puțin concentrată, care conține 180 g Na_2O/l.

Din punct de vedere tehnic, deosebirile constau în aceea că dezagregarea se face în autoclave, cu un conținut mult mai mare (30—100 m³) — turnuri—și că se folosește de obicei o baterie de patru turnuri, în care, de altfel, se depun și componenții insolubili. Acest procedeu prezintă avantajul că pot fi dezagregate și bauxite mai bogate în silice. În schimb are și o mulțime de dezavantaje. Astfel mărimea granulelor de bauxită trebuie să fie de 20—25 mm, temperatura de calcinare prealabilă de 500°—700°, temperatura de dezagregare 200° și presiunea de circa 17 at. Din cauza aceasta se dizolvă o cantitate mai mare de silice și deci trebuie luate o serie de măsuri ca să se formeze aluminosilicatul de sodiu și deci îndepărtarea silicei dizolvate. În plus, hidroxidul de aluminiu precipită în stare foarte fină și prezintă dificultăți la filtrare, și nu se obține totdeauna un randament bun.

Din cauza acestor dezavantaje, acest procedeu aproape că nu mai este folosit.

2) **Dezagregarea bauzitelor pe cale uscată.** Aceste procedee și-au pierdut din importanța tehnică, după introducerea procedeului Bayer. Numai în combinație cu procedeul Bayer și în anumite condiții procedeul uscat mai prezintă astăzi interes.

Dezagregarea alcalină cu sodă, la 1000°C, a fost propusă, încă din 1858, de către *Le Chatelier:*

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaAlO_2 + CO_2$$

cînd se formează aluminat de sodiu, solubil în apă, iar prin trecerea unui curent de CO_2 prin soluția apoasă, precipită hidroxidul de aluminiu, rămînînd soluția de carbonat de sodiu.

Cum însă bauxitele conțin o serie de impurități (așa cum a fost menționat mai înainte), acestea consumă din carbonatul de sodiu, trecînd în silicați, titanați, vanadați, fosfați etc. și vor impurifica hidroxidul de aluminiu. Din aceste motive, bauxitele cu conținut mare de silice sînt dezagregate cu un amestec de Na_2CO_3 și CaO, cînd se formează silicat de calciu și totdeauna aluminat de calciu, ceeace conduce la o pierdere de Al_2O_3.

În practică, bauxita sfărâmată, precalcinată și măcinată este amestecată cu var și sodă și introdusă în cuptoare rotative, cînd este încălzită la 1100°—1200°. Masa sinterizată este leșiată cu apă sau o soluție bazică și după separarea șlamului roșu, în îngroșător, este fiartă în autoclave la 3—4 at., pentru ca să precipite aluminosilicatul de sodiu.

Leșia astfel purificată este prelucrată mai departe, ca și în cazul procedeului Bayer. Hidroxidul de aluminiu precipitat este filtrat și calcinat la oxid. Filtratul este supus unei tratări cu CO_2, cînd mai precipită, în stare fină și nu de aceiași calitate ca primul, hidroxidul de aluminiu, care se mai găsea dizolvat, precum și silicea dizolvată. După filtrare, soluția este evaporată pentru recuperarea carbonatului de sodiu; soda cristalină separată este încălzită în cuptoare rotative și transformată în sodă calcinată. Pentru a se evita soda, care este în sine scumpă, s-a propus sulfatul de sodiu. Un procedeu, puțin modificat, se bazează pe dezagregarea bauxitei, prin calcinare cu sulfat de sodiu și cocs:

$$2Al_2O_3 + 2Na_2SO_4 + C \longrightarrow 4NaAlO_2 + 2SO_2 + CO_2$$

cînd tot aluminiul trece în aluminat de sodiu. Topitura este leșiată cu apă:

$$NaAlO_2 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + NaOH$$

iar injectînd un curent de CO_2, echilibrul reacției de mai sus este deplasat spre dreapta:

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

obțindu-se carbonatul de sodiu ca produs secundar.

Alte procedee pe cale uscată, prin încălzire în cuptor electric, folosesc var și cocs *(procedeul Pedersen)* aplicabil și în cazul bauxiteor cu diaspor și conținut mare de silice, sau pirită și cocs *(procedeul Haglund)*, cînd se obține final direct oxid de aluminiu. Astăzi însă aceste două procedee nu mai prezintă importanță practică.

În ultimii 20 ani, a înregistrat un interes crescînd *obținerea oxidului de aluminiu din materii prime nebauxitice.*

Dintre alumino-silicații, care pot fi luați în considerare în vederea valorificării prin alte procedee decît cel clasic (Bayer), fac parte *andaluzita, nefelina, leucita, caolinita*, precum și *argilele.*

O altă materie primă potențială, ale cărei posibilități de valorificare se studiază în diferite țări, o constituie cenușile provenite din arderea cărbunilor bruni în termocentrale, și care au de obicei un conținut de 20—29% Al_2O_3.

Pentru țara noastră, problema valorificării materiilor prime nebauxitice indigene este deosebit de actuală, aluminiul fiind metalul a cărui producție

urmează să crească, în anii următori, în ritmul cel mai rapid, din întreaga ramură a metalurgiei neferoase.

Procedeele elaborate în vederea prelucrării materiilor prime nebauxitice pot fi grupate astfel: procedee acide și procedee alcaline;

3) **Procedeele acide.** Se bazează pe atacarea materiilor prime cu diferiți acizi minerali (acid azotic, sulfuric, clorhidric, acid sulfuros) și prezintă marele avantaj că de la început, se separă cea mai mare parte de SiO_2:

Pentru ca dezagregarea să aibă loc mai ușor, silicații sînt supuși unei calcinări prealabile la o temperatură de 600°—700°C cînd are loc o deshidratare și anumite modificări structurale. Trebuie evitată o temperatură mai ridicată, care ar putea transforma γAl_2O_3 în α-Al_2O_3 insolubil în acizi.

În funcție de caracteristicile materiilor prime și de tratamentul termic preliminar al acestora, în general, procedeele acide implică utilizarea unor temperaturi de dezagregare ridicate și adeseori și a presiunilor de lucru ridicate.

În urma proceselor de leșiere acidă, alumina trece în soluție sub forma sărurilor corespunzătoare (azotați, sulfați, clorură), împreună cu sărurile elementelor însoțitoare, iar cea mai mare parte din silicea din minereu rămîne insolubilă.

Trecerea de la săruri de aluminiu la alumină se poate face prin:

— descompunerea termică a sărurilor, deshidratate în prealabil, cu recuperarea acidului;

— tratarea soluțiilor de săruri cu hidroxid de sodiu, în vederea precipitării hidroxidului de aluminiu, urmată de calcinare.

Dacă gama materiilor prime aluminoase, care se pretează pentru procedeele acide este foarte largă, în schimb procedeele ca atare, prezintă o serie de dificultăți ca:

— separarea impurităților, în special a fierului, din soluțiile sărurilor de aluminiu,

— dificultăți legate de calcinarea sărurilor hidratate de aluminiu, în vederea obținerii aluminei,

— probleme legate de coroziunea aparaturii, datorită folosirii unor soluții puternic acide și a prezenței vaporilor acizi în fazele de uscare, de descompunere, de absorbție etc.

4) **Procedeele alcaline.** Se bazează, în principiu, pe sinterizarea, la temperaturi ridicate (1300°—1400°C în cuptoare rotative a materiilor prime cu piatră de var, fin măcinate, cînd se formează klinchere (ca și la fabricarea cimentului), care conțin aluminat- și silicat de calciu. Aceste klinchere, care se descompun la răcire, sînt leșiate cu o soluție de carbonat de sodiu și apoi prelucrarea are loc ca în procedeul Pedersen, adică precipitarea cu CO_2 a hidroxidului de aluminiu, urmată de filtrare și calcinare în cuptoare rotative. Temperaturile destul de ridicate, care caracterizează aceste procedee, consumurile ridicate de piatră de var și de combustibil, ca și cantitățile mari de deșeuri (care de multe ori depășesc cantitatea de Al_2O_3 obținută) micșorează gradul de economicitate.

11.2.2.2. OBŢINEREA ALUMINIULUI METALIC

Singurul procedeu actual, folosit în întreaga lume, pentru obţinerea aluminiului metalic se bazează pe electroliza unei topituri ce constă din criolită şi oxid de aluminiu dizolvat în aceasta, care mai poate conţine unele adaosuri, ca de exemplu fluorură de calciu.

Deşi s-au scurs aproape 90 de ani de cînd se obţine industrial aluminiul, totuşi o serie de probleme n-au putut fi lămurite mulţumitor, ca de exemplu procesele de la electrozi, influenţa anumitor compuşi asupra mersului electrolizei, efectul anodic.

Dacă se consideră rezultatele experimentale şi se compară diferitele teorii ale autorilor, înseamnă că în topitură sînt prezenţi o serie de anioni şi cationi, care toţi cooperează la conducerea curentului şi participă la reacţiile de la electrozi. Aşadar pot fi prezenţi: Al^{3+}, Na^{+}, AlO_2^-, AlF_6^{3-}, AlF_4^-, AlO^+, F^- şi O^{2-} şi eventual ionii complecşi $(AlO_2F_2)^{3-}$.

Final la catod se descarcă ionii Al^{3+}, iar la anod oxigenul este pus în libertate şi se poate presupune că produsul primar care rezultă este bioxidul de carbon.

Analiza gazelor de la anod a arătat că acestea constau dintr-un amestec de bioxid şi oxid de carbon ($70\% CO_2 + 30\% CO$), încît oxidul de carbon ar rezulta din reacţia secundară:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

la care participă cărbunele anozilor.

Atunci cînd conţinutul electrolitului, în alumină, scade la o valoare de 1—1,5%, se observă *efectul anodic*, adică la suprafaţa anozilor apare un inel luminos din mici scîntei electrice, iar tensiunea se ridică la valori de circa 30 V, urmînd o supraîncălzire a topiturii. Şi compoziţia gazelor de la anod se schimbă, astfel că raportul normal $CO:CO_2$ se inversează. Acest fenomen care se poate înlătura imediat prin adăugare de alumină, este de mare însemnătate din punct de vedere tehnic, deoarece conduce la consum de curent.

Pentru electroliză se folosesc diferite tipuri de celule electrolitice, precum şi reţete pentru compoziţia băii. În general, celulele sînt cuve paralelipipedice de diferite capacităţi, din fier, căptuşite în interior cu cărămizi refractare, pentru izolaţie termică. Deasupra stratului izolator sînt presate plăci de cărbune care servesc drept catod (pînă cînd sînt acoperite de aluminiul care se separă şi care va funcţiona drept catod).

Anozii sînt formaţi din blocuri, cu secţiune dreptunghiulară, de cărbune negrafitizat, care prin intermediul unor bare de cupru sînt înşurubaţi într-un suport şi prevăzuţi cu un sistem automat, care permite ca anozii să se coboare pe măsură ce sînt consumaţi de oxigenul care se degajă.

Anozii de cărbune trebuie să conţină foarte puţine impurităţi, deoarece altfel oxidul de aluminiu sau baia — şi în consecinţă aluminiul obţinut — va fi contaminat.

În celula electrolitică se introduce, mai întîi, criolita sintetică şi eventual fluorura de calciu (care scoboară punctul de topire, datorită formării unui eutectic) şi după topirea acestora, datorită căldurii rezultate la trecerea curentu-

lui, se adaugă oxidul de aluminiu. Din cercetările făcute s-a constatat că temperatura băii trebuie să fie menţinută între 900° şi 1000° (de obicei 960°—970°C). În aceste condiţii, greutatea specifică a aluminiului este mai mare şi deci nu există nici un pericol de oxidare, fiind protejat de criolita topită.

Aluminiul metalic obţinut se evacuează periodic, cu ajutorul unui creuzet aspirator, însă se lasă totdeauna un strat subţire, care face ca suprafaţa catodului să fie netedă.

Pentru obţinerea unei tone de aluminiu sînt necesare 1,9—2 tone Al_2O_3. Totodată se consumă 35—40 kg, criolită (datorită descompunerii cu apa din Al_2O_3 umed), 500 kg cărbune anodic şi 15 000—18 000 KWh energie electrică.

Aluminiul electrolitic conţine în general 99,7—99,8% Al, restul fiind impurităţi, ca Fe, Ti, V, care provin parţial din oxidul de aluminiu precum şi din cărbunele anozilor.

Cum însă pentru anumite scopuri este necesar un metal mult mai pur, se face o rafinare electrolitică, după procedeul numit în trei straturi, cînd se obţine aluminiu de puritate 99,999%.

O celulă de rafinare modernă, se aseamănă, ca aspect exterior, cu celula de electroliză şi constă dintr-o cuvă de fier, încastrată într-o cuvă de cărămizi refractare, pentru izolare termică, şi avînd pereţii interiori căptuşiţi cu magnezită, iar la partea inferioară un bloc de cărbune.

Ca anod se foloseşte aluminiul impur, aliat cu cupru (pentru ca densitatea să ajungă la 4 g/cm³) care formează stratul inferior. Deasupra se introduce electrolitul, care constă obişnuit dintr-o topitură de fluoruri — cu compoziţia: 24% AlF_3, 16% NaF şi 60% BaF_2. Poate fi folosit şi alt amestec de fluoruri, dar important este ca densitatea să fie 2,8 g/cm³. Cel de al treilea strat constă din aluminiu electrolitic pur (densitate 2,2 g/cm³), în care sînt cufundaţi electrozi cilindrici din grafit foarte pur, căptuşiţi cu un strat fin de folie de aluminiu pur. Rafinarea este condusă la temperatură de 750°C, iar consumul de energie electrică este de 18—20 kWh/kg.Al. Aluminiul pur este scos cu linguri de grafit şi pus în creuzete de grafit.

11.2.3. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

Aluminiul este un metal alb-argintiu, cu o proprietate deosebită de reflexie a luminii, uşor ($d = 2{,}7$ g/cm³) cu $P_t = 660{,}2°$ şi $P_f = 2500°$ şi care cristalizează într-o reţea cubică cu feţele centrate. Este un metal moale, maleabil şi ductil, cu o conductibilitate electrică mare (65% din aceea a cuprului) şi cu o bună conductibilitate termică (50% din aceea a cuprului). Cantităţi mici de impurităţi îi măresc considerabil duritatea şi rezistenţa. Deşi este un metal nenobil (potenţialul normal fiind de —1,67 V) se păstrează totuşi foarte bine la aer, datorită formării unei pelicule foarte fine, dar compacte, de oxid, care împiedică să fie corodat mai departe. Din cauza aceasta nu este atacat de apă, nici la fierbere, decît numai iniţial, reacţia oprindu-se în scurt timp. Această rezistenţă la coroziune scade mult, dacă aluminiul este amalgamat.

În stare compactă, aluminiul nu arde, datorită conductibilității termice bune; în schimb pulberea, introdusă în flacără, se aprinde, degajîndu-se o cantitate mare de energie:

$$2Al + 3/2\,O_2 \longrightarrow Al_2O_3,\ \Delta H = -404\ K\,Cal.mol^{-1}$$

Datorită acestei mari afinități pentru oxigen, aluminiul este folosit la obținerea unor metale (Cr, Mn, Co, V) prin reducerea oxizilor respectivi (aluminotermie).

Aluminiul, sub formă de sîrmă sau folie, reacționează energic (degajare mare de căldură și lumină) cu clorul și bromul, dînd halogenurile respective, în timp ce cu iodul reacția are loc numai la cald.

La temperatură ridicată se combină cu sulful, azotul și carbonul, dînd compușii respectivi (Al_2S_3, AlN, Al_4C_3). Aluminiul se dizolvă ușor în hidroxizi alcalini concentrați formînd diacvotetrahidroxoaluminați:

$$Al + NaOH + 5\,H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4\,(H_2O)_2] + 3/2\,H_2$$

În timp ce acizii chorhidric și sulfuric, chiar diluați, dizolvă aluminiul, acidul azotic îl pasivează. Acizii organici diluați nu atacă aluminiul la rece, dar la cald sau în prezență de NaCl, acidul acetic concentrat îl dizolvă.

Aluminiul are proprietatea de a forma aliaje cu foarte multe elemente, din care mai importante sînt: Si, Mg, Cu, Zn.

11.2.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Datorită proprietăților sale, aluminiul este unul dintre metalele cu cele mai largi întrebuințări, fie sub formă de bare, plăci, sîrmă, sau foiță.

Astfel este folosit la confecționarea diferitelor piese sau aparate, vase de uz casnic; sub formă de sîrmă este utilizat în industria electrotehnică pentru cabluri, înlocuind cuprul care este mai scump, precum și în diferite aparate electrice, iar sub formă de foiță (grosime de 0,005 mm) pentru ambalarea produselor alimentare și farmaceutice.

Datorită afinității mari pentru oxigen, este întrebuințat sub formă de pulbere pentru obținerea unor metale din oxizii lor.

Aluminiul activat, prin amalgamare cu mercur, se folosește ca reducător în chimia organică.

Datorită greutății specifice mici, aluminiul este întrebuințat, în cantități mari, ca metal și sub formă de aliaje, în industria aeronautică și navală, a automobilelor etc. Dintre aliajele mai importante fac parte: *Duraluminiul* (3–5% Cu, 0,5–1% Mg, 0,5–1% Mn, 0,2–1% Si), care are o mare rezistență mecanică. *Magnaliul* (cu 3–20% Mg), cu densitate mică, dur și rezistent la coroziune. *Siluminiul* (11–14% Si), care se caracterizează prin duritate, rezistență mecanică și fată de agenții chimici.

11.2.5. COMBINAȚIILE ALUMINIULUI

Deoarece configurația electronică a stratului exterior al aluminiului este $3s^2\ 3p$, este natural să se considere că ar putea exista compuși în stări de oxidare inferioară. Totuși pînă în prezent nu sînt indicații că ar exista, la temperatura obișnuită, compuși care să conțină Al^I.

Se cunoaște că, la temperaturi înalte, există molecule gazoase $AlX(X = F, Cl, Br, I)$ și că din studiul sistemului

$$ACl_3(g) + 2\,Al(s) \rightleftharpoons 3\,AlCl(g).$$

echilibrul este deplasat spre dreapta la temperatură ridicată, însă se inversează repede pe măsură ce temperatura scade.

De asemenea, dacă la temperaturi peste 1000° există molecule AlO și Al_2O, nu s-a dovedit, în mod sigur, că ar exista oxizi în stare solidă.

Prin urmare chimia aluminiului este exclusiv aceea a stării de oxidare III.

11.2.5.1. COMPUȘII ALUMINIULUI CU HIDROGENUL

Hidruri. Deși *Breisacher* și *Siegal* (1964) menționează că au observat, la presiune joasă, existența, în fază gazoasă, a unei combinații Al_2H_6, totuși, pînă astăzi, se consideră că aluminiul nu formează o combinație analoagă diboranului.

Stecher și *Wiberg* (1942) au reușit să obțină o hidrură de aluminiu polimeră prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui amestec de $Al_2(CH_3)_6$ și H_2 în exces. Produsul alb, amorf și nevolatil $(AlH_3)_x$ se descompune la 105°.

Hidrura de aluminiu monomeră se formează prin reducerea clorurii de aluminiu cu hidrură de litiu sau $LiAlH_6$, în eter:

$$AlCl_3 + 3LiH \xrightarrow{eter} AlH_3 + 3LiCl$$

$$AlCl_3 + 3LiAlH_4 \xrightarrow{eter} 4AlH_3 + 3LiCl$$

Această hidrură, solubilă în eter, se polimerizează repede și precipită.

După cum a arătat *Claisen* (1961) hidrura de aluminiu se poate obține, cu un randament mai bun, prin oxidarea electrolitică a ionului AlH_4^-:

$$NaAlH_4 \longrightarrow Na^+ + AlH_3 + H^-$$

în tetrahidrofuran, în prezența unui catalizator, pe bază de mercur.

În 1968, *Yoon* și *Brown* au obținut AlH_3 sub forma unei pulberi albe, prin acțiunea $H_2SO_4(100\%)$ asupra $LiAlH_4$ în tetrahidrofuran:

$$2LiAlH_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2AlH_3 + Li_2SO_4 + 2H_2$$

Această hidrură este extrem de instabilă termic.

Structura determinată de *Turley* și *Rinn* (1969), constă dintr-o rețea tridimensională (isostructurală cu AlF_3), în care atomii de aluminiu sînt

înconjurați octaedrci de atomi de hidrogen și uniți prin punți de hidrogen nelineare (Al—H—Al).

Hidrura de aluminiu este un agent reducător folosit mult în chimia organică; produșii obținuți diferă simțitor de acei rezultați în reducerile cu $LiAlH_4$.

Hidrura de aluminiu reacționează cu alcooli:

$$AlH_3 + nROH \longrightarrow (RO)_nAlH_{3-n} + nH_2$$

această reacție servind ca metodă preparativă pentru specii alcoxohidruro mixte.

Hidruroaluminați *(alanați)*. Prima combinație din această categorie, hidruroaluminatul de litiu (hidrură de litiu-aluminiu, alanat de litiu) a fost obținută de *Finholt, Band* și *Schlesinger* (1946) din reacția dintre clorura de aluminiu și hidrură de litiu, în mediu de eter etilic:

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{eter} LiAlH_4 + 3LiCl$$

După separarea și îndepărtarea clorurii de litiu, prin adăugarea de benzen precipită $LiAlH_4$ sub formă de cristale albe.

Metoda a fost îmbunătățită de *Wiberg* (1952) înlocuind clorura de aluminiu prin bromură.

Hidruroaluminații de magneziu și de calciu se obțin din reacțiile dintre clorura de aluminiu și hidrurile respective, în eter sau tetrahidrofuran:

$$4MH_2 + 2AlCl_3 \longrightarrow M(AlH_4)_2 + 3MCl_2$$

Clasen (1961) și *Ashby* (1962), independent unul de celălalt, au reușit să găsească un procedeu mai economic pentru prepararea hidruroaluminaților alcalini (Li, Na, K, Cs) plecînd de la hidrură alcalină și pulbere de aluminiu, în atmosferă de hidrogen:

$$MH + Al + 3/2\ H_2 \longrightarrow MAlH_4$$

sau folosind chiar metalul alcalin, în atmosferă de hidrogen în prezența pulberii de aluminiu, în diferiți solvenți. Astfel, lucrînd în mediu de tetrahidrofuran la 140°C, s-a obținut hidruroaluminatul de litiu, cu un randament de 50%:

$$Li + Al + 2H_2 \xrightarrow{THF} LiAlH_4$$

Hidruroaluminații altor metale pot fi obținuți prin reacții de dublu schimb, între hidruroaluminații alcalini și halogenurile, sau hidrurile metalelor respective, în diferiți solvenți (eter etilic, tetrahidrofuran):

$$BeX_2 + 2NaAlH_4 \longrightarrow Be\ (AlH_4)_2 + 2NaX$$

Hidruroaluminații metalelor alcaline se prezintă sub formă de pulberi sau cristale incolore, stabile în atmosferă uscată, la temperatura camerii, însă sensibile la umiditate și solvenți protici.

Hidruroaluminatul de litiu prezintă un mare avantaj și anume că este foarte solubil în eteri în general și în eterul etilic în special. În schimb com-

pusul respectiv de sodiu este greu solubil în eter, dar solubil în tetrahidrofuran și diglim.

Soluțiile hidruroaluminaților alcalini, în solvenții menționați sînt foarte stabile; dacă prezența unor impurități mărește viteza de descompunere, în schimb soluțiile pot fi stabilizate prin adăugare de cantități mici de dioxan și amine terțiare.

$$3LiAlH_4 + 4N(CH_3)_3 \longrightarrow Li_3AlH_6 + 2AlH_3[N(CH_3)_3]_2$$

În ce privește structura hidruroaluminaților, aceasta a fost stabilită precis pentru compusul de litiu, pe baza spectrelor IR și Raman, admițîndu-se un model tetraedric pentru AlH_4^-, confirmat prin analiză de raze X (distanța Al $\longleftrightarrow$ H = 1,55 Å; fiecare ion Li^+ are 4 H vecini apropiați (1,88—2,00 Å) și un al cincilea la 2,16 Å.

Hidruroaluminații alcalini și alcalino-pămîntoși reacționează energic cu apa, cu degajare de hidrogen:

$$LiAlH_4 + 4H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + LiOH + 4H_2$$

Reacția poate fi moderată prin adăugare de amestec de apă și diferiți solvenți organici (dioxan sau tetrahidrofuran).

Hidruroaluminații de litiu și de sodiu sînt folosiți ca reducători puternici în chimia organică și agenți de hidrogenare în chimia anorganică.

Astfel, aldehidele și cetonele sînt reduse la alcooli, esterii la alcooli primari, nitrilii la amine.

Reacțiile dintre clorurile unor elemente (B, Si, Ge, Sn...) și hidruroaluminații alcalini conduc la derivații hidrogenați respectivi (B_2H_6, SiH_4, GeH_4, SnH_4 ...).

11.2.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Aceștia există sub forma a trei specii diferite și anume: Al_2O_3, AlO(OH) și $Al(OH)_3$. Fiecare specie există în două modificații diferite α și γ, primele fiind mai stabile.

Oxidul de aluminiu, Al_2O_3 (alumina) există în două forme cristaline α și γ. Ceea ce se credea mai demult că este βAl_2O_3 s-a dovedit că are de fapt compoziția $Na_2O \cdot 6\,Al_2O_3$.

α-Al_2O_3 se găsește în natură, ca mineral numit corindon, sub formă de cristale hexagonale incolore sau gălbui, foarte dure. Pietrele prețioase rubinul și safirul nu sînt altceva decît corindon, colorat în roșu printr-un mic conținut de crom, în primul caz, sau colorat în albastru, în cel de al doilea, printr-un mic conținut de titan și urme de fier. Se pot obține rubine și safire artificiale prin topirea pulberii fine de corindon cu cantități foarte mici de oxizi coloranți.

Corindonul, de culoare cenușie neagră, datorită diferiților oxizi cu care este impurificat și care se găsește în cantități mari, este folosit ca pulbere de șlefuit (șmirghel) și la fabricarea pietrelor de polizor.

În rețeaua cristalină a corindonului (α-Al_2O_3) ionii de oxigen sînt aranjați într-o structură hexagonal compactă, iar ionii de Al^{3+} ocupă 2/3 din

golurile octaedrice. Fiecare ion Al^{3+} este înconjurat octaedric de 6 ioni O^{2-} și fiecare ion O^{2-} de patru ioni Al^{3+}.

α-Al_2O_3 se poate obține prin încălzirea γ-Al_2O_3 peste 1000° sau direct din diaspor la 420°. Este stabil la temperaturi ridicate și metastabil nedefinit la temperaturi joase. Nu este atacat de acizii minerali, ci numai prin topire cu $KHSO_4$ sau NaOH.

Forma γ-Al_2O_3 se obține prin deshidratarea böhmitului (γ-AlO(OH)) la temperatura de circa 450°. Are o rețea cubică compactă, analoagă spinelului, $MgAl_2O_4$, însă defectă deoarece are un deficit de cationi.

γ-Al_2O_3 este relativ solubil în acizi și un foarte bun absorbant folosit la deshidratare, decolorare și cromatografie. Oxidul de aluminiu, care se formează pe suprafața metalului are o altă structură și anume o rețea NaCl defectă; ionii de aluminiu și de oxigen sînt aranjați ca în NaCl, lipsind tot al treilea ion de aluminiu.

Se cunosc mai multe forme hidratate importante, corespunzînd formulelor AlO(OH) și $Al(OH)_3$, în rețeaua cărora există legături de hidrogen. Astfel, *oxo*-hidroxidul AlO(OH) se cunoaște în două forme cristaline diferite, care există și ca minerale, diasporul și böhmita.

Diasporul sau α-AlO(OH), care se prezintă sub formă de cristale incolore, dure, se găsește și ca un component al bauxitelor.

Böhmita sau γ-AlO(OH) se găsește deasemenea în bauxite. Se poate obține prin mai multe metode, printre care prin adăugarea de hidroxid de amoniu la o soluție fierbinte a unei sări de aluminiu.

Spre deosebire de diaspor, este atacat mai ușor de hidroxizi alcalini (V. procedeul Bayer), trecînd în hidroxoacvoaluminați. Prin încălzire, ambele forme pierd apă și trec în oxid. În cazul diasporului transformarea are loc la 420° și se obține α-Al_2O_3, pe cînd böhmita trece la 300° în γ-Al_2O_3.

Hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$ se găsește în natură ca *hidrargilită (gibbsită)* sub formă de cristale monoclinice. Totodată se mai găsește și în bauxite.

Se poate obține, sub forma unui precipitat cristalin, alb, dacă se trece, încet, un curent de CO_2 printr-o soluție alcalină de hidroxoaluminat. Atunci cînd curentul de CO_2 trece repede se obține forma γ-$Al(OH)_3$, *bayerita*, care prin încălzire trece în *böhmită* și apoi în γ-Al_2O_3.

Dacă soluțiile apoase ale unor săruri de aluminiu sînt precipitate cu hidroxid de amoniu se obține un *gel amorf*, care prin încălzire trece repede în γ-$Al(OH)_3$, forma metastabilă și apoi în α-$Al(OH)_3$, forma stabilă.

Hidragilita are o structură stratificată tipică, cu grupe de OH unite prin legături de hidrogen O—H⋯O. Fiecare strat constă din două planuri de grupe OH, iar atomii de Al se găsesc în 2/3 din golurile octaedrice (fig. 11.41).

Straturile sînt așezate unul deasupra celuilalt, astfel încît centrele atomilor de oxigen din planul inferior al unui strat, se află exact deasupra centrelor atomilor de oxigen din planul superior al stratului imediat dedesubt (fig. 11.42).

Tipul de structură depinde de prezența legăturilor de hidrogen, care unesc atomii de oxigen într-un anumit strat și unesc deasemenea atomii de oxigen dintr-un strat cu cei din stratul vecin.

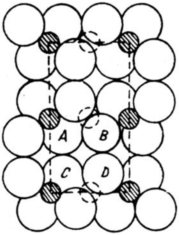


Fig. 11.41. Strat dublu de grupe OH (cercurile mari) și atomii de Al (cercurile mici) dintre aceste grupe, dintr-un cristal de hidrargilită, $Al(OH)_3$. Fiecare atom de aluminiu este înconjurat octaedric de șase atomi de oxigen.

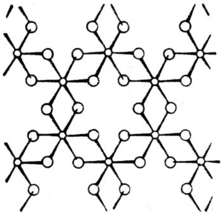


Fig. 11.42. Secțiune perpendiculară prin trei straturi suprapuse de tipul celor din fig. 11.41 (cercurile mici hașurate reprezintă atomii de Al, iar cele mari atomii de O).

Prin dizolvarea hidroxidului de aluminiu în hidroxizi alcalini se formează hidroxoaluminați, de tipul $M^{I}[Al(OH)_4(H_2O)_2]$.

Se pot obține și aluminați anhidri, prin topirea oxizilor metalelor bivalente (MgO, FeO, ZnO etc.) cu Al_2O_3. Aceștia se găsesc, în natură, ca minerale, de exemplu spinelul, $MgAl_2O_4$. În spinelii normali $M^{II}M_2^{III}O_4$, M^{II} poate fi Mg, Fe, Zn, Co, Ni, Mn, iar M^{III} mai poate fi Cr^{III}, Fe^{III}.

În rețeaua spinelilor, ionii O^{2-} formează o rețea cubică compactă; celula elementară, compusă din opt unități $M^{II}M^{III}O_4$, conține 32 ioni O^{2-}, 64 goluri tetraedrice și 32 goluri octaedrice. În spinelii normali $M^{II}Al_2O_4$, o optime din golurile tetraedrice sînt ocupate de ionii M^{II}, iar jumătate din golurile octaedrice sînt ocupate de ionii de aluminiu.

11.2.5.3. COMBINAȚIILE CU SULFUL

Sulfura de aluminiu, Al_2S_3, se obține fie prin arderea unui amestec de pulbere de aluminiu și sulf, în cantități stoichiometrice, în atmosferă de CO_2, fie prin trecerea unui curent de H_2S peste pulbere de aluminiu încălzită la 850°—1300°.

Sulfura poate fi purificată prin încălzire în vid, la 1200°C, sau, în atmosferă de gaz inert, la 1500°—1600°C.

În prezență de umiditate se descompune imediat, trecînd în hidroxid de aluminiu și degajîndu-se hidrogen sulfurat.

11.2.5.4. COMBINAȚII CU HALOGENII

Se cunosc toate cele patru halogenuri, precum și structurile lor. Pe cînd fluorura se topește la temperatură foarte ridicată (1290°) celelalte halogenuri au puncte de topire foarte scoborîte (sub 200° la clorură și iodură și chiar sub 100° la bromură).

Deși este de așteptat ca legăturile metal-fluor să aibă o mare tendință de a fi ionice, punctul de topire ridicat este bine explicat prin numărul de coordinație și structura fluorurii. Ionii de aluminiu sînt suficient de mari pentru a adopta numărul de coordinație șase, față de ionul mic de fluor, ajungîndu-se la o structură care este o aranjare nelimitată de atomi de aluminiu și fluor. Este încă o chestiune discutabilă, dacă această structură este considerată mai bine ca rețea ionică sau ca un polimer gigantic, în care legăturile sînt semnificativ ionice.

Clorura de aluminiu are, în stare solidă, o rețea stratificată, pe cînd în stare de vapori este alcătuită din molecule dimere, covalente, ca și bromura și iodura (indiferent de starea de agregare).

Fluorura de aluminiu AlF_3, se obține prin acțiunea acidului fluorhidric anhidru asupra aluminiului metalic sau $AlO(OH)$. Dacă se folosește o soluție apoasă de acid fluorhidric, atunci se obțin sau săruri bazice sau hidrați (AlF_3, $3H_2O$, $AlF_3 \cdot gH_2O$).

Fluorura de aluminiu este o substanță albă, cristalină, care nu reacționează cu apa la rece; este însă hidrolizată parțial de vaporii de apă la 400°.

Fluorura de aluminiu formează cu NaF, hexafluoroaluminatul de sodiu $Na_3[AlF_6]$, greu solubil în apă. În natură acesta se găsește sub numele de criolită. Deoarece este folosită în cantități mari la obținerea electrolitică a aluminiului, se fabrică industrial prin mai multe procedee. Unul dintre acestea se bazează pe dizolvarea hidroxidului de aluminiu într-o soluție apoasă de acid fluorhidric pur (obținut din CaF_2 și H_2SO_4) la care se adaugă Na_2CO_3:

$$2Al(OH)_3 + 12\ HF + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 9H_2O$$

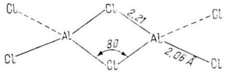
Clorura de aluminiu există în stare anhidră și ca hexahidrat $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ Acesta din urmă se obține prin tratarea hidroxidului de aluminiu cu acid clorhidric și saturarea soluției cu acid clorhidric gazos.

Clorura anhidră se poate prepara prin acțiunea clorului sau a acidului clorhidric gazos asupra aluminiului, la temperatură ridicată. În cazul cînd se trece clor peste aluminiu este necesară numai amorsarea reacției prin încălzire, care apoi continuă cu incandescență, deoarece este puternic exotermă. Se obține, industrial, prin încălzire, la 1000° în curent de clor, a unui amestec de oxid de aluminiu, sau bauxită purificată, și cărbune:

$$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \longrightarrow 2AlCl_3 + 3CO$$

Clorura de aluminiu anhidră este o substanță cristalină incoloră, care sublimează la încălzire (183°C) și fumegă la aer umed. Din reacția cu vaporii de apă din atmosferă se degajă HCl și se formează o clorură bazică. Dacă este amestecată în apă, clorura de aluminiu anhidră reacționează violent cu apa și se dizolvă imediat.

Densitatea vaporilor la 400° corespunde formulei Al_2Cl_6. Din determinările de difracție a electronilor, la temperaturi sub 400°, s-a stabilit că moleculele Al_2Cl_6 au o strucutră de tipul:



în care fiecare atom de Al este legat tetraedric de patru atomi de clor.

În stare cristalină clorura de aluminiu are o structură stratificată, de tipul $CrCl_3$, puțin distorsionată, în care atomii de aluminiu sînt coordinați octaedric. Cum din spectrul Raman al clorurii lichide s-a dedus că este compusă din molecule Al_2Cl_6, rezultă că la topire și la sublimare, straturile existente în clorura cristalină se scindează în molecule Al_2Cl_6 datorită ruperii unor legături Al—Cl.

La temperaturi destul de ridicate (800°) are loc disocierea $Al_2Cl_6 \longrightarrow 2AlCl_3$, rezultînd molecule monomere, cu o structură plană trigonală, analoagă halogenurilor de bor.

Clorura de aluminiu formează aducți cu o serie de solvenți organici donori de electroni (cetone, eteri, amine ...). Cu compuși organici halogenați, clorura de aluminiu formează aducți ionizați, care sînt intermediari într-o categorie importantă de reacții organice (reacții Fiedel-Crafts).

Bromura de aluminiu există atît în stare anhidră cît și hidratată. Deoarece aluminiul reacționează energic cu bromul lichid, la temperatura camerii (după o scurtă perioadă de inducție), pentru prepararea bromurii se lasă să acționeze vaporii de brom asupra aluminiului pur, sub formă de strunjitură, în atmosferă de azot.

În stare pură se prezintă sub formă de cristale romboedrice, incolore, strălucitoare, care topesc la 98°. Este foarte higroscopică și fumegă la aer umed. În apă se dizolvă, reacționînd violent. Este solubilă în diferiți solvenți organici (n-hexan, ciclohexan etc.). Spre deosebire de clorură, bromura de aluminiu este compusă din molecule Al_2Br_6, chiar în stare cristalină. Astfel se explică dece nu conduce curentul electric, atît în stare solidă cît și lichidă.

Bromura de aluminiu se folosește ca agent bromurat sau drept catalizator în unele reacții organice.

Iodura de aluminiu există atît în stare anhidră, cît și hidratată (hexahidratat). Deoarece din reacția dintre elemente, în tub închis, încălzit la 500°, rezultă totdeauna un produs impurificat cu iod, se prepară mai bine prin încălzirea, pe baie de apă (cu refrigerent cu reflux) a unui amestec de pulbere de aluminiu și o soluție de iod în sulfură de carbon.

Iodura care cristalizează la răcire, este purificată prin sublimare în vid. Se prezintă sub formă de cristale incolore, foarte higroscopice, care fumegă la aer umed. Este solubilă în diferiți solvenți organici. Indiferent de starea de agreagre, iodura constă din molecule Al_2I_6.

11.2.5.5. COMBINAȚIILE ALUMINIULUI CU AZOTUL ȘI CARBONUL

Azotura de aluminiu, AlN se obține prin încălzirea aluminiului, la 800°. în curent de azot, sau prin calcinarea, în cuptor electric, a unui amestec de oxid de aluminiu și cărbune, în atmosferă de azot:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 \longrightarrow 2AlN + 3CO$$

Azotura de aluminiu are o structură tip wurtzită și este foarte stabilă termic. Apa o hidrolizează cu formare de hidroxid de aluminiu și amoniac. Încălzită la 900° în HCl, rezultă $AlCl_3$ și NH_3 iar prin încălzire (300°) în atmosferă de clor, se formează $AlCl_3$ și azot.

Carbura de aluminiu, Al_4C_3 se obține prin încălzirea pulberii de aluminiu cu cărbune, la 2000°C, în atmosferă de hidrogen. În stare pură se prezintă sub formă de cristale transparente, care se topesc la 2000°. Apa și acizii diluați o descompun cu formare de metan.

11.2.5.6. SĂRURI ALE OXO-ACIZILOR

Sărurile oxo-acizilor tari se obțin ca hidrați din soluțiile apoase acidulate și este foarte probabil că toate conțin ionii $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Dintre aceste săruri, cea mai importantă este sulfatul. $Al_2(SO_4)_3 18H_2O$, care se obține prin dizolvarea hidroxidului de aluminiu în acid sulfuric și evaporarea soluției.

Se poate obține direct din bauxită sau caolin, însă acestea conțin totdeauna fier, iar procedeele pentru îndepărtarea acestuia sînt în general nesatisfăcătoare.

Se cunosc mai mulți hidrați, dar cel mai important este acela cu $18H_2O$, care se prezintă sub formă de cristale monocline, incolore, solubile în apă. Ca și celelalte săruri de aluminiu, hidrolizează foarte ușor și soluția are o reacție acidă. Este folosit în fabricile de hîrtie (la încleierea hîrtiei) în tăbăcărie, apoi la obținerea alaunilor, în industria coloranților și la epurarea apelor.

De la sulfatul de aluminiu derivă o clasă de compuși importanți, *alaunii*, care dau numele la o grupă mare de compuși asemănători, formați de alte elemente. Formula lor generală este $M^I\ Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în care $M^I = K^+$, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Dintre aceștia, cel mai important este alaunul de potasiu, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Cristalele alaunilor sînt constituite din ionii $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[M(H_2O)_6]^+$ și doi ioni SO_4^{2-}

Săruri de acelaș tip $M^I M^{III}—(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și avînd aceleași structuri sînt formate și de ionii trivalenți ai altor metale, ca: Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir.

11.2.5.7. COMBINAȚII COMPLEXE

Se cunosc combinații complexe, în care ionii de aluminiu sînt coordinați atît octaedric, cît și tetraedric.

Astfel, se cunosc complecșii octaedrici cu liganzi neutri ca $SO(CH_3)_2$, formînd cationul complex $[Al\{OS(CH_3)_2\}_6]^{3+}$ și respectiv cu ionul F^-, formînd

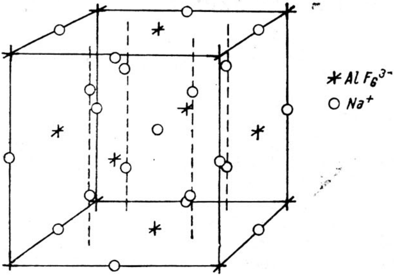


Fig. 11.43. Rețeaua criolitei.

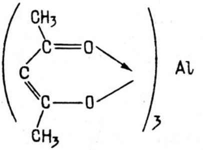
anionul complex $(AlF_6)^{3-}$. Acest anion se găsește într-o serie de fluoroaluminați, $M_3^I[AlF_6]$ (M^I = Li, Na, K, NH_4) dintre, care cel mai important este criolita, $Na_3[AlF_6]$.

După cum se vede din fig. 11.43, în structura cubică a criolitei, vîrfurile și centrele fețelor cubului sînt ocupate de ionii AlF_6^{3-}, iar în centrul cubului, la mijlocul muchiilor și în cele 8 interstiții tetraedrice se află ionii de sodiu.

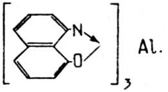
Alte fluoruri complexe care conțin aluminiul coordinat octaedric sînt Tl_2AlF_5, NH_4AlF_4 și $NaAlF_4$. În prima combinație, există ionii $(AlF_5)_n^{2n-}$ sub formă de lanțuri infinite, prin unirea prin colțuri a octaedrilor AlF_6^{3-}, iar în celelalte două se formează straturi infinite de ioni $(AlF_4)_n^{n-}$ prin unirea fiecărui octaedru AlF_6^{3-} prin colțurile din planul ecuatorial cu alți patru octaedri.

Cu ceilalți halogeni (Cl, Br, I) aluminiul formează anioni complecși $(AlX_4)^-$ tetraedrici.

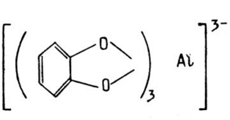
Aluminiul formează o serie de combinații complexe octaedrice, de tip chelatic, fie neutre, cu β-dicetone (acetilacetonă), 8-hidroxichinolină



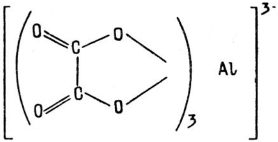
;



fie sub formă de anioni, cu difenoli, acizi dicarboxilici:



;



Combinațiile complexe neutre sînt insolubile în apă, dar se dizolvă ușor în solvenți organici.

Acetilacetonatul de aluminiu se topește la 192°C și se volatilizează fără descompunere.

Se cunoaște compusul $Al(bipy)_3$ care se obține prin reducerea triclorurii de aluminiu cu bipyridil în THF; este paramagnetic ($\mu = 2,32$ M.B.) și foarte sensibil la aer.

Complecșii de tip anionic au fost izolați sub formă de săruri de amoniu sau ale metalelor alcaline.

11.3. GALIUL

11.3.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Acest element a fost prezis de *Mendeleev* (1871) ca un omolog al aluminiului, descriind totodată unele proprietăți fizice și chimice (pe baza locului atribuit în sistemul periodic al elementelor) și propunînd numele de *eca*-aluminiu.

Pe baza cercetărilor sale spectroscopice *Lecoq de Boisbaudran* a reușit să descopere în 1875 acest element într-o blendă din Pirineii francezi și l-a numit galiul (de la Gallia, numele roman al Franței).

Galiul nu este un element rar, așa cum s-a crezut la început, deoarece are un *clark* de $1,5 \cdot 10^{3-}\%$ (deci tot atît de răspîndit ca și arsenul și plumbul și mai răspîndit decît bismutul, antimoniul, molibdenul sau wolframul) însă este foarte dispersat; astfel, se găsește, în cantități mici (miimi de procente) în numeroase minerale și roce.

Singurul mineral de galiu cunoscut pînă azi este *gallitul*, $CuGaS_2$ (cu 35,4% Ga), asociat cu blendă, germanită, calcopirită și alte sulfuri minerale.

Un alt mineral rar, care conține galiu în cantități relativ mari (0,76—1,8%) este *germanitul* $Cu_3(Ge,Fe)S_4$.

Din punct de vedere geochimic, mai este caracteristic faptul că este *liofil* și *calcofil*. De aceea se găsește mai des în rocele și mineralele, care conțin aluminiu, zinc și germaniu, apoi în meteoriți, în apa mărilor, în ape minerale, în anumite plante, în ligniți, și huile. Astfel se găsește, în cantități apreciabile în bauxită, nefelină, sienite, feldspați, turmaline, anumite mice și alte minerale care conțin aluminiu. Aceasta este datorită structurii analoage a nivelelor exterioare ale atomilor lor, asemănării proprietăților lor chimice, identității sarcinii ionilor lor și diferenții mici a razelor ionice ale Al^{3+} (0,57Å) și Ga^{3+} (0,62Å). Pentru acest motiv, ionii de galiu pot substitui ionii de aluminiu, în rețelele cristaline ale mineralelor de aluminiu. O serie de cercetări au arătat că galiul există aproape în toți aluminosilicații, cantitatea variind de la miimi pînă la sutimi de procent. Raza ionică a galiului este deasemenea apropiată de a ionului Fe^{3+} (0,67Å), astfel că acesta poate fi substituit izomorf prin galiu și de aceea galiul se găsește în anumite minereuri de fier.

11.3.2. METODE DE OBȚINERE ALE GALIULUI

Din cauza cantităților mici de galiu din minereuri, obținerea directă nu este economică. Galiul se obține în mod obișnuit din produsele industriale intermediare, în care se concentrează în decursul preparării, cum ar fi de exemplu oxidul de aluminiu, metalele neferoase precum și în timpul extragerii germaniului din cenușa și praful produs la cocsificarea și gazeificarea cărbunilor.

Recuperarea galiului în industria aluminiului. Obținerea oxidului de aluminiu pur, în cantități foarte mari pentru prepararea aluminiului metalic a făcut posibilă recuperarea produsului secundar — a unor cantități importante de galiu —, deși se găsea în cantități mici în bauxita inițială.

Atît procedeul pe cale umedă, cît și acel pe cale uscată pentru obținerea oxidului de aluminiu conduc la hidroxoaluminat de sodiu solubil în apă, cînd galiul trece în soluția alcalină, ca hidroxogalat de sodiu. Reziduul de la leșiere, — nămolul roșu sau cenușiu — reține pînă la o treime din galiul existent inițial în minereu, datorită transformării incomplete, precum și prin absorbție.

Deoarece hidroxidul de galiu are un caracter mai acid decît hidroxidul de aluminiu, soluțiile de hidroxogalat de sodiu sînt mai stabile decît soluțiile de hidroxoaluminat de sodiu și galiul va rămîne în soluție. Totuși 3—20% din hidroxid coprecipită cu hidroxidul de aluminiu, gradul de coprecipitare depinzînd de condițiile de descompunere a soluției de aluminat.

Metodele pentru obținerea galiului pot fi împărțite în două grupe:

1. Obținerea concentratului de galiu, din soluție, urmată de obținerea metalului.

2. Electroliza directă a soluției, cu catod de mercur.

Prima metodă este aplicată mai ales în uzinele care folosesc procedeul pe cale uscată, iar a doua în acelea care întrebuințează procedeul Bayer. Concentratul de galiu poate fi obținut prin procedeul carbonatării (hidroxidul de aluminiu, care se separă, conține foarte puțin hidroxid de galiu), galiul precipitînd numai la sfîrșitul carbonatării. Galiul poate fi precipitat complet, dacă raportul molar $Al:Ga > 10:1$.

În prezent, extracția cu solvenți care permite să fie separate elementele, care au proprietăți chimice foarte apropiate și se află în concentrații foarte mici, este folosită, pe scară largă, pentru recuperarea și purificarea anumitor metale rare, printre care și galiul. Cercetările au arătat că galiul este extras aproape complect de eterul etilic din soluțiile clorhidrice (5,5—6N). S-au folosit ca agenți de extracție cetone, esteri și alcooli superiori.

Coeficientul de distribuție al galiului, în extracția sa din soluții clorhidrice, cu eter etilic și isopropilic, acetat de butil și alți solvenți depinde de concentrația acidului clorhidric și a galiului, în soluție.

O metodă extractivă folosită pentru recuperarea galiului din soluțiile de aluminat constă în dizolvarea concentratului de galiu (obținut după îndepărtarea majorității aluminiului) în acid clorhidric, filtrarea impurităților insolubile (acizi humici și sărurile lor) acidularea filtratului cu HCl pînă la

5.5—6N și extragerea galiului cu acetat de butil, eter isopropilic sau eter etilic. Galiul din faza neapoasă este îndepărtat cu apă, iar metalele grele sînt precipitate cu H_2S în extractul apos. Soluția este apoi alcalinizată și se recuperează galiul prin electroliză.

Obținerea galiului din minereurile de cupru. Minereurile de cupru și cele polimetalice de plumb-zinc conțin cantități mici de galiu, care pot fi concentrate în diferite produse industriale, în timpul extragerii cuprului, zincului și plumbului. Astfel, de exemplu, șisturile cuprifere de la Mansfeld conțin 0,00002% Ga și la prelucrarea lor se obține un reziduu, care conține în special săruri ale metalelor grele și aluminiului. Acest rezidiu este tratat cu hidroxid de sodiu pentru a îndepărta hidroxizii greu solubili. După filtrare se neutralizează exact filtratul, iar precipitatul obținut (care conține 4—6% oxid de galiu) este dizolvat în cantitatea minimă de H_2SO_4 20%; se adaugă sulfit de sodiu și se diluează cu apă, cînd se formează un precipitat, care conține 30% Ga_2O_3. Precipitatul este dizolvat din nou în acid sulfuric și se precipită apoi cu H_2S, staniul și molibdenul, iar soluția este saturată cu hidroxid de sodiu, cînd se dizolvă galiul, iar ferul rămîne nedizolvat. Din această soluție alcalină, galiul se obține prin electroliză. Metalul astfel obținut poate conține urme de staniu și plumb. Pentru a le îndepărta, se topește galiul sub apă și se spală cu acid clorhidric și azotic. La sfîrșit se spală iar metalul cu HCl diluat. Metalul astfel obținut nu conține Pt, Sn și Pb (chiar spectroscopic!). Pentru a îndepărta ultimele urme de Zn și In, se poate calcina în vid. Galiul lichid poate fi purificat prin cristalizare și anume adăugînd un cristal de galiu la topitura de galiu răcită sub punctul de solidificare, cînd se separă cristalele de galiu, care sînt mai pure decît topitura.

Obținerea galiului din germanit. Deoarece după cum s-a spus mai înainte — galiul se găsește în cantități apreciabile în germanit, $Cu_3(Fe,Ge)S_4$, se poate obține simultan cu germanitul, folosind metode acide sau alcaline.

În metoda acidă, se tratează germanitul cu acid clorhidric (sau un amestec de acid azotic și acid clorhidric). Se distilă tetraclorura de germaniu din soluția clorhidrică și se extrage galiul din rezidiu cu hexacianoferat sub forma de hexacianoferat de galiu. Metodele acide au dezavantajul că multe metale (Fe, Zn, Al, Cu, As etc.) trec în soluție și aceasta îngreuiază extracția ulterioară a galiului.

Prin încălzirea germanitului în curent de azot la 800°C, se volatilizează arsenul ca sulfură, iar prin încălzire la 825°C, în curent de NH_3, se îndepărtează practic tot germaniul (99,9%) ca Ge și monosulfură. Rezidiul este încălzit cu acid clorhidric, în cantitate suficientă, pentru a dizolva 1/4 din acesta, cînd tot galiul trece în soluție. Metalele grele sînt îndepărtate din soluție ca sulfuri, iar prin fierberea soluției cu sulfit acid de amoniu, precipită hidroxizii de galiu și aluminiu. Se dizolvă precipitatul în acid clorhidric și se extrage galiul cu eter, care este apoi iar trecut în hidroxid și este dizolvat în hidroxid alcalin. Din această soluție, prin electroliză, se obține galiul.

Prin dezagregarea alcalină a germanitului, metalele care trec în soluție sînt în special galiul, germaniul, arsenul, molibdenul și plumbul, în timp ce ferul, cuprul și zincul rămîn în rezidiu, ca sulfuri insolubile. Aceasta simplifică extracția ulterioară a galiului și germaniului.

Obținerea galiului din praful și cenușa cărbunilor industriali. Pe lîngă alte metale rare, cărbunii pot conține pînă la 0,001% Ga. Există multe procedee (în general *pirometalurgice*) pentru obținerea galiului din praful și cenușa cărbunilor. Astfel, de exemplu, praful și cenușa sînt topite cu NaOH și din topitură se extrage cu apă fierbinte, galatul și germaniatul de sodiu. Acidul silicic și aluminiul sînt îndepărtați prin neutralizarea soluției cu HCl pînă la reacție slab alcalină și filtrare. Apoi la *p*H5, se precipită hidroxidul de galiu și $GeO_2 \cdot xH_2O$. Se dizolvă precipitatul în HCl și se precipită germaniul ca disulfură sau ca germaniat de magneziu.

Din soluția alcalină se extrage galiul prin electroliză, obținînd pînă la 85% din cel existent în soluție.

Obținerea electrolitică a galiului. Potențialul normal al galiului este −0,52 V, iar platina a fost materialul cel mai frecvent folosit ca electrod. Cu toate acestea galiul depus este contaminat cu platină, deoarece formează un aliaj cu catodul. Acelaș dezavantaj îl prezintă și electrozii de argint, iar electrozii de fier se dizolvă parțial atît în mediu acid, cît și alcalin, încît galiul este impurificat cu fier. Un material bun pentru depunerea electrolitică a galiului din soluții de perclorat este wolframul. Electrozii de wolfram și de grafit sînt folosiți la depunerea electrolitică a galiului din soluții de hidroxogalați.

Pentru a preîntîmpina contaminarea galiului cu materialul electrodului, s-a sugerat mai de mult folosirea galiului lichid drept catod și un fir de Pt, Zr, Ta, sau W pentru contact. În ultimul timp și-au găsit aplicații largi electrozii de oțel inoxidabil, în asociere cu electrodul de galiu. Dintre electrozii lichizi, în afară de galiu lichid, și-a găsit întrebuințarea catodul de mercur, în special atunci cînd scopul era de a obține galiu de mare puritate.

Există diferite metode pentru obținerea electrolitică a galiului și anume metode acide și alcaline.

Electroliza în soluții acide, care conține H_2SO_4, HCl, sau $HClO_4$, folosește catod solid, de obiceiu din platină. În timp ce galiul se depune din soluții slab acide (0,05 nH_2SO_4), indiul și zincul se depun la o aciditate mai mare și deci se poate face o separare a galiului de aceste metale. O bună separare a galiului de multe impurități (Zn, Cu, Cd, In, Fe, Bi, Sb) se poate obține prin electroliză în soluție sulfurică, cu catod de mercur.

În general însă metodele acide sînt mai puțin folosite pentru obținerea electrolitică a galiului. Metoda alcalină este folosită în prezent pentru depunerea galiului din soluțiile industriale de hidroxoaluminat. Se poate întrebuința catod solid sau lichid.

S-a studiat, de asemenea, depunerea galiului la catod de galiu lichid sau de mercur.

Puritatea galiului metalic obținut prin electroliză din mediu alcalin este insuficientă, în special pentru semiconductori. Din acest motiv s-au pus la punct o serie de metode pentru o purificare mai înaltă a galiului metalic.

De obicei metoda electrolitică este aplicată în cazul soluțiilor industriale pentru a obține un metal conținînd 96−99% Ga cu pînă la cîteva procente de Zn, 0,1% Fe și Pb, și cu mult mai puțin Al, Si, Ti, Sn, Mo, Mg, Cu și Hg. Deoarece majoritatea impurităților sînt localizate în stratul de oxid superficial

şi unele ca Fe se găsesc ca o suspensie fină, ele pot fi îndepărtate prin filtrarea galiului, în vid, printr-un filtru de sticlă.

Pentru a obţine galiu, care să conţină mai puţin decît 0,010% impurităţi metalice, metalul brut este supus la un tratament acid-alcalin sau unei rafinări electrolitice, dintr-o soluţie alcalină, concomitent cu o oxidare în compartimentul anodic, separat de cel catodic printr-o diafragmă. Tratamentul acid-alcalin este bazat pe dizolvarea în HCl 6*n* a impurităţilor mai puţin pozitive decît galiul (Zn, Al, Fe, Mg) şi a celor mai pozitive (Pb, Cu, Hg, Sn), în HNO_3 (1: 1) sau în mediu alcalin (Ti, Pb). Astfel, se poate obţine Ga cu o puritate de 99,995%.

O purificare ulterioară a metalului pînă la 99,999% este posibilă prin cristalizare fracţionată şi topire zonală. Aceste metode se bazează pe solubilităţi diferite ale impurităţilor în galiu solid şi lichid. S-a stabilit că impurităţi ca Sn, Cu, Pb, In şi Ag, se acumulează în faza lichidă. Un metal de înaltă puritate se obţine după o cuadruplă cristalizare, sau după 40 de treceri în cazul topirii zonale. Urmele de mercur sînt îndepărtate prin distilare în vid.

Galiul se mai poate purifica şi prin amalgamare, datorită faptului că atît Ga cît şi toate impurităţile se dizolvă bine în mercur la 300°C. După răcire, galiul poate fi separat de mercur, deoarece aceste două metale formează faze separate. Mercurul care a rămas în galiu este îndepărat, prin distilare în vid, la 800°, sau în timpul preparării unui monocristal.

Rezultate bune s-au obţinut la purificarea galiului cu amoniac sau azot, cînd multe elemente formează azoturi sau amiduri, în timp ce galiul nu reacţionează cu azotul, iar cu amoniacul numai peste 900°. Azoturile metalelor care impurifică se adună la suprafaţa galiului, sub forma unei zgure fine şi pot fi separate prin turnarea galiului topit prin capilare de 2—3 mm diametru. După 20 purificări repetate, se obţine galiu cu 0,0001% impurităţi.

11.3.3. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

În stare pură, galiul este un metal moale, alb-argintiu cu o nuanţă slab albăstruie. În stare lichidă se aseamănă cu mercurul, cu o suprafaţă strălucitoare, însă spre deosebire de acesta udă sticla.

Galiul cristalizează în sistemul rombic (pseudotetragonal) şi reţeaua cristalină este formată din molecule biatomice. Moleculele Ga_2 se păstrează şi în galiu topit.

Densitatea galiului solid (5,93) este mai mică decît aceea a galiului lichid (6,095 g/cm³). Se solidifică cu o creştere de volum de 3,2%. Această schimbare se observă rar la metale, cu excepţia antimoniului şi a bismutului Galiul de înaltă puritate are tendinţă de subrăcire şi poate fi păstrat mult timp în stare lichidă la 0°. Galiul subrăcit cristalizează imediat după introducerea unui cristal de galiu. Subrăcirea este foarte pronunţată, dacă galiul este dispersat într-o soluţie alcoolică de oleat de sodiu, cînd poate fi subrăcit pînă la —40°C.

Cristalele de galiu sînt anizotrope; astfel rezistența electrică este diferită dealungul celor trei axe cristalografice, valorile fiind în raportul 1: 3,2: 7. Deasemenea, în cazul coeficientului de expansiune termică, cînd raportul este 31: 16: 11.

Galiul este un metal moale cu duritatea 1,5 în scara lui *Mohs*, care lasă pe hîrtie o urmă cenușie neagră. Pentru păstrarea metalului se recomandă containere de polietilenă, deoarece aceasta este puțin udată de metalul topit și deci pierderea de metal este minimă.

Punctul de topire al galiului (29,78 $\pm$ 0,02°C) depinde foarte mult de presiune; astfel la 1000 kg/cm^2 este 27,8°C, la 10 000 kg/cm^2 8,10°C și la 12 000 kg/cm^2 numai 2,55°C.

Proprietățile chimice ale galiului se aseamănă cu ale aluminiului, totuși aceste două metale prezintă și unele deosebiri substanțiale. Astfel, oxigenul pur și uscat nu are nici o acțiune asupra galiului la temperaturi pînă la 260°C; încălzit la temperatură ridicată în aer sau oxigen, galiul se oxidează superficial și își pierde luciul, datorită acoperirii cu un film subțire cenușiu-albăstrui de oxid. Apa, desaerată, nu acționează asupra galiului chiar la fierbere. La rece, galiul este relativ rezistent la acțiunea acidului azotic, dar este atacat la cald.

La temperatura camerii, este atacat încet de acidul clorhidric și sulfuric, iar de acidul fluorhidric concentrat mai repede. Acidul percloric cald atacă repede galiul și prin răcirea soluției precipită aproape cantitativ percloratul de galiu.

Galiul este atacat foarte ușor de apa regală. În soluții de hidroxizi alcalini, galiul se dizolvă cu degajare de hidrogen și formare de hidroxogalați alcalini. Viteza de reacție a galiului cu acizi și hidroxizi descrește foarte mult dacă puritatea metalului se ridică peste 99,9%.

Cu excepția iodului, halogenii reacționează ușor cu galiul, chiar la rece.

Starea de oxidare stabilă a galiului este III, însă există și compuși în stare de oxidare I. Galiul formează ușor aliaje cu multe metale.

11.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Galiul de mare puritate (99,999%) este folosit în industria semiconductorilor, ca un adaos de aliere la germaniu sau siliciu. Arseniura de galiu, GaAs, pare să fie un material mai promițător decît siliciul, pentru producerea bateriilor solare.

Arseniura și fosfura de galiu, cu care se aliază siliciul și germaniul sînt folosite în amplificatori și în redresori.

Arseniura de galiu este recomandată pentru fabricarea de diode care transformă energia electrică în radiație infraroșie modulată.

Datorită domeniului larg de temperatură a galiului în fază lichidă (punctul de topire 29,78° și punctul de fierbere 2237°C), metalul este folosit

pentru umplerea termometrelor de cuarț pentru măsurarea temperaturilor între 600° și 1500°C. Folosirea mercurului, în termometre de sticlă, care conțin de obicei un gaz inert (argon sau azot) nu este indicată pentru măsurarea temperaturilor înalte, deoarece presiunea mercurului poate atinge 100 atm, cu riscul unei explozii. Termometrele care folosesc galiul nu prezintă acest mare inconvenient. În afară de galiul pur, se recomandă folosirea unui aliaj, care constă din 60% Sn, 30% Ga, 10% In (Pt = 15°C) sau al unui aliaj de 95% Ga, și 5% In.

Galiul formează cu multe metale aliaje cu puncte de topire scoborîte.

Astfel, de exemplu, un aliaj eutectic de Bi, Pb, Sn și Cd cu 1,4% Ga se topește la 60—70°C. De asemenea alte aliaje au puncte de topire și mai joase. Astfel, un aliaj din 61% Ga, 25% In, 1% Zn și 13% Sn se topește la 3°, iar un aliaj din 62% Ga, 25% In și 13% Sn se topește la 5°. Aliajul cu 76% Ga și 24% In se topește la 16°.

Galiul poate fi folosit în lămpile cu vapori de galiu. Pe cînd lămpile cu vapori de mercur emit puține radiații albastre și deloc roșii, lumina lămpilor care folosesc aliaje ca Ga-Zn, Ga-Cd sau Ga-Al, este bogată în raze albastre și roșii și radiațiile acestor lămpi au un efect terapeutic dorit.

Galiul este folosit în lămpile fluorescente, ca luminofor și de asemenea în tuburile electronice.

Oxidul de galiu este un constituent al sticlelor optice speciale cu un indice de refracție de aproximativ 1,7. Sticlele cu galiu au o bună transparență în domeniul lungimilor de undă de 1—5 μ.

A fost sugerată de mult timp, înlocuirea mercurului prin galiu în dentistică, recomandîndu-se, pentru plombe aliaje cu compoziția următoare: 40—80% Bi, 20—60% Sn și 0,5—0,8% Ga sau 61,5% Bi, 37,2% Sn și 1,3% Ga. Există, deasemenea, indicații că pot fi folosite aliaje de galiu cu nichel, aur, platină, indiu și paladiu.

Galiu nu este deloc toxic.

O serie de compuși ai galiului servesc drept catalizatori, în special în chimia organică.

11.3.5. COMBINAȚIILE GALIULUI

Galiul se întîlnește preponderent sub formă de ioni Ga^{3+}, combinațiile fiind incolore, ușor hidrolizabile, întocmai ca și combinațiile corespunzătoare ale aluminiului.

Se cunosc combinații, ca de exemplu, clorura, bromura, sulfura, seleniura și telurura, cu galiu aparent bivalent. S-a stabilit că halogenurile conțin ion Ga^{+} și $[GaX_4]^{-}$. Aceste săruri se descompun ușor în săruri de Ga(I) și Ga (III).

Dintre combinațiile galiului în stare de oxidare I, se cunosc oxidul, sulfura (nestoichiometrică), iar unele halogenuri numai în fază gazoasă.

11.3.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL (HIDRURI)

Ultimele lucrări din acest domeniu neagă existența unor compuși ca Ga_2H_6 sau $(GaH_3)_n$. Se obține însă $(CH_3)_3N \cdot GaH_3$, din reacția dintre $LiGaH_4$ și clorhidrat de trimetilamină, în eter, sub 0°C, sub formă de ace incolore (cu $P_t = 70°C$), care se descompun la 150°. Din reacția între aceasta și BF_3 la —15° rezultă un ulei vîscos instabil, care prezintă în IR benzi datorită Ga—H:

$$(CH_3)_3NGaH_3 + BF_3 \longrightarrow GaH_3 + (CH_3)_3NBF_3$$

Se cunosc hidruri complexe de galiu, care conțin ionul $[GaH_4]^-$. Acestea reacționează energic cu apa și cu compuși, care conțin grupe hidroxilice și au o acțiune reducătoare puternică. Deoarece sînt relativ stabile la cald și solubile în solvenți organici, pot avea mai multe aplicații practice.

Prima combinație obținută a fost hidrura de litiu și galiu [hidrurogalatul de litiu], $LiGaH_4$, din reacția între o soluție eterică de clorură de galiu și hidrură de litiu după reacția:

$$GaCl_3 + 4LiH \longrightarrow LiGaH_4 + 3\,LiCl$$

Temperatura folosită prima dată a fost de —80°C. Mai tîrziu au fost folosite alte metode, pentru sinteză, plecînd de la clorură sau bromură de galiu, la temperatura camerii.

Hidrurogalatul de litiu este o substanță solidă albă, care se descompune încet chiar la 25°:

$$LiGaH_4 \longrightarrow LiH + Ga + 3/2\ H_2$$

Cu apa reacționează energic, cu degajare de hidrogen:

$$LiGaH_4 + 4H_2O \longrightarrow LiOH + Ga(OH)_3 + 4H_2$$

Soluția eterică a acestei hidruri complexe este un agent reducător puternic însă mult mai moderat decît $LiAlH_4$. Cu aminele primare și secundare, reacționează cu degajare de hidrogen. Acetamida și acetonitrilul sînt reduși la etilamine, acidul butiric la alcool butilic, chinona la hidrochinonă, acetona la alcool isopropilic. Spre deosebire de hidruroaluminatul de litiu, nu reduce aldehidele, cetonele, esterii și nitrilii aromatici.

11.3.5.2. COMPUȘII GALIULUI CU OXIGENUL

În literatură se menționează existența a trei combinații oxigenate și anume: Ga_2O, GaO și Ga_2O_3.

Primul compus, Ga_2O, se formează la reducerea Ga_2O_3 cu hidrogen. O metodă comodă de obținere constă în încălzirea la 500° în vid, a unui amestec de Ga_2O_3 și galiu metalic, după reacția:

$$Ga_2O_3 + 4\,Ga \rightleftharpoons 3\,Ga_2O$$

În aceste condiții de lucru, suboxidul de galiu sublimă și se depune pe pereții reci ai vasului de reacție, sub forma unei pulberi brune-închis.

Pentru a obține Ga_2O foarte pur este necesar ca produsul obținut să fie sublimat de trei ori în prezență de galiu metalic.

După *Gastinger* (1956) se poate obține Ga_2O prin încălzirea Ga_2O_3 în curent de CO sau Ga metalic în curent de CO_2 la 600°.

$$Ga_2O_3 + 2CO \rightleftharpoons Ga_2O + 2CO_2$$

Suboxidul de galiu este îndepărtat din zona de reacție de către gaz și se depune pe pereții unui recipient răcit.

Cochram și *Foster* (1962) au arătat că suboxidul de galiu poate fi obținut și prin încălzirea galiului cu oxizi de siliciu, magneziu sau alte elemente:

$$Ga + SiO_2 \rightleftharpoons Si + 2Ga_2O$$

Suboxidul de galiu este o pulbere amorfă, după unii autori de culoare brună-închis, pînă la negru, iar după alții cenușie, stabilă la aer uscat. Încălzit la 500° în vid, sublimă, iar la 700° se descompune.

Ga_2O reacționează foarte slab cu acidul azotic diluat și energic cu HNO_3 conc. Are proprietăți puternic reducătoare; astfel, la temperatura camerii reduce acidul sulfuric diluat la hidrogen sulfurat:

$$2Ga_2O + 7H_2SO_4 \longrightarrow 2Ga_2(SO_4)_3 + H_2S + 6H_2O$$

Permanganatul de potasiu îl oxidează la Ga_2O_3. De asemenea reacționează energic cu bromul, adeseori cu lumină.

După ultimele cercetări este pusă la îndoială existența unui produs unitar (mai probabil un amestec de Ga și Ga_2O_3).

Oxidul GaO n-a putut fi preparat, însă existența sa a fost dedusă pe cale spectroscopică din spectrul obținut prin arderea galiului în amestec de hidrogen și oxigen.

Oxidiul de galiu, Ga_2O_3 este oxidul stabil al acestui element și care se obține prin arderea galiului în aer, sau prin încălzirea hidroxidului, azotatului, sulfatului, oxalatului între 200 și 250°. Acest oxid există în cinci modificatii: α, β, γ, δ, ε; dintre acestea cea mai stabilă este modificația β și toate celelalte modificații trec în aceasta, prin încălzire la 1000°.

Modificația α se obține prin arderea galiului la 420—440°C, prin încălzirea azotatului sau a hidroxidului la 500°C.

Modificația α este stabilă între 300 și 600°. Cristalele au o structură similară cu $\alpha - Al_2O_3$ și $\alpha - Fe_2O_3$.

Modificația $\gamma - Ga_2O_3$ se formează prin încălzirea rapidă a gelului de hidroxid la 400—500°C, ca și prin uscarea rapidă a hidroxidului de galiu. Urme de $\gamma - Ga_2O_3$ se observă în hidroxidul de galiu precipitat la fierbere. Această modificație are o structură de tip spinel defectă.

Modificația $\delta - Ga_2O_3$ rezultă prin descompunerea azotatului de galiu la 250°. Este un oxid fin divizat, a cărui structură este analoagă cu aceea a In_2O_3, Tl_2O_3, Mn_2O_3. Rețeaua cristalină este cubică centrată.

Modificația $\varepsilon - Ga_2O_3$ rezultă prin încălzirea, timp de 30 de minute a modificației δ la 525°C. Această modificație se transformă repede în $\beta - Ga_2O_3$, prin încălzire la 870°.

β — Ga_2O_3 este modificația cristalină cea mai stabilă și se formează deasupra temperaturii de 650°C.

În stare pură se obține prin încălzirea azotatului, oxalatului, acetatului, sau a oricărei modificații ale Ga_2O_3 deasupra temperaturii de 1000°C. Modificația β nu se descompune și nu se volatilizează pînă la punctul de topire (1740° ± 20°C sau după alți autori 1725° ± 15°C). Cristalele acestei modificații au o structură monoclină (numărul de coordinație 4). Parametrii celulei elementare sînt: $a = 5{,}80 \pm 0{,}01$ Å; $b = 3{,}04 + 0{,}01$ Å; $c = 12{,}23 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 103°{,}42'$. Ionii de Ga^{3+} ocupă golurile tetraedrice și octaedrice; distanțele interatomice sînt: Ga—O = 1,83 Å și 2,00 Å iar O—O = 3,02 Å. Cea mai scurtă distanță între atomii de Ga este de 3,04 Å.

Stabilitatea termodinamică mai mare a formei β, în comparație cu α-Ga_2O_3 este explicată de faptul, că în cazul formei β, poliedrele sînt legate numai prin vîrfuri sau muchii, pe cînd în forma α ele au fețe comune. Numărul de coordinație mai mic în β-Ga_2O_3 decît în α-Ga_2O_3 face ca forma β să aibă o densitate mai mică.

Trioxidul de galiu poate fi redus la 600°, de hidrogen sau CO la oxidul inferior Ga_2O; dacă este încălzit la roșu reducerea duce la galiu metalic. Dacă oxidul nu este încălzit la temperatură prea ridicată se dizolvă în acizi minerali ca azotic diluat, clorhidric și sulfuric; în schimb, dacă este încălzit la temperatură ridicată devine insolubil în acești acizi și chiar în HNO_3 conc.

Oxidul de galiu se dizolvă în HF 50% formînd $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$.

Trioxidul încălzit puternic este insolubil în soluții de hidroxizi alcalini și nu poate fi adus în soluție decît prin topire cu NaOH, KOH, $KHSO_4$ și $K_2S_2O_7$.

Hidroxidul GaO(OH), obținut prin deshidratarea hidroxidului $Ga(OH)_3$ are o structură analoagă diasporului, după cum rezultă din difracția razelor X.

Acest compus mai poate fi obținut și pe alte căi și anume: prin precipitarea unei soluții de clorură de galiu cu amoniac, îndepărtînd prin spălare electroliții și lăsînd să stea precipitatul sub apă mai mult timp; prin încălzirea hidroxidului $Ga(OH)_3$ la 290°C, sub apă, la o presiune de 70—80 atm, sau prin îmbătrînirea hidroxidului. Studiul asupra acestui compus la presiuni înalte și temperaturi, a arătat că α-GaO(OH) este stabil între 110° și 130°C și că $Ga(OH)_3$, care este o fază metastabilă, există sub aceste temperaturi. Pe baza caracterului isotipic al oxohidroxizilor de aluminiu, galiu și fier, și presupunînd că raza OH în GaO(OH) este aproximativ aceeași ca în compușii respectivi de aluminiu și fier, *Hartert* și *Glemser* (1956) evaluează aproximativ distanța Ga—O, ca fiind între 2,01 și 2,07 Å.

Hidroxidul de galiu, $Ga(OH)_3$ se obține prin acțiunea bazelor asupra soluțiilor sărurilor de galiu sau prin acțiunea acizilor asupra soluțiilor de galați.

Precipitarea hidroxidului din diferite săruri are loc în diferite moduri, de obicei cu formarea intermediară de săruri bazice; *p*H-ul la care începe precipitarea galiului ca săruri bazice sau hidroxid, depinde de concentrația sa în soluție, de temperatura la care se lucrează și de natura anionului sării.

Pentru soluții de clorură, bromură, perclorat și azotat, la o concentrație de 0,06—0,18 mol/l Ga, la 25°, *p*H-ul este 5,01—5,15. În soluții de sulfat, în aceleași condiții este 2,8.

Hidroxidul de galiu, proaspăt precipitat, la rece, îmbătrînește cu timpul, procesul fiind accelerat cu creșterea temperaturii de precipitare și în prezența unor cationi în soluție ca și a hidroxidului de sodiu și potasiu.

Hidroxidul de galiu, proaspăt precipitat, se dizolvă mai bine în soluții de hidroxizi alcalini sau amoniac, decît hidroxidul, care a fost, cîtva timp, în contact cu aerul.

În ce privește structura cristalină a hidroxidului de galiu există puține informații. *Roy*, *Hill* și *Osborn* (1952) au studiat-o cu ajutorul razelor X și au arătat că gelul proaspăt precipitat este amorf. Căldura accelerează cristalizarea hidroxidului, care trece printr-o serie de transformări complexe polimorfe. Hidroxidul de galiu are proprietăți amfotere. El se dizolvă relativ ușor în acizi diluați și baze, soluții de hidroxid și carbonat de amoniu.

Proprietățile acide ale hidroxidului de galiu sînt ceva mai pronunțate decît proprietățile bazice, fiindcă prima constantă de disociere acidă este $14 \cdot 10^{-7}$ și constanta de hidroliză a ionului hidroxogalat este $7{,}03 \cdot 10^{-8}$. Dacă se compară cu prima constantă de aciditate a hidroxidului de aluminiu ($2{,}10^{-11}$) se observă că proprietățile acide ale hidroxidului de galiu sînt mai pronunțate și această diferență este folosită pentru separarea galiului de aluminiu.

Pînă acum s-a dovedit, prin diferite metode, că din reacția dintre hidroxid de galiu și hidroxizi alcalini, se formează în soluție ionul $[Ga(OH)_4]^-$.

S-au izolat în stare solidă galați ai metalelor alcaline și s-a arătat că aceștia aparțin categoriei hidroxo-compușilor cu numărul de coordinație 4, pe cînd compușii cu metale alcalino-pămîntoase au numărul de coordinație 6. Soluțiile de hidroxogalat de sodiu sînt mai stabile decît soluțiile de hidroxoaluminat.

Spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, hidroxidul de galiu se dizolvă în hidroxid de amoniu (desigur mult mai repede hidroxidul proaspăt decît cel îmbătrînit), rezultînd ionul hidroxogalat.

Se cunosc galați (oxizi micști) ai diferitelor elemente, care se obțin pe cale uscată, existența lor fiind stabilită pe baza cercetărilor chimice și prin difracție de raze X.

11.3.5.3. COMPUȘII GALIULUI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compușii cu sulful. Galiul reacționează cu sulful la temperaturi ridicate, formînd următorii compuși: Ga_2S, Ga_2S_2, Ga_4S_5 și Ga_2S_3.

Compoziția sulfurilor depinde de condițiile experimentale

Monosulfura, Ga_2S; această sulfură poate fi obținută prin încălzirea Ga_2S_2 la 1000°—1200°C sau a Ga_2S_3 deasupra 1200°, cînd au loc următoarele reacții:

$$3Ga_2S_2 \rightleftharpoons Ga_2S + Ga_4S_5$$

$$3Ga_2S_3 \rightleftharpoons Ga_2S + Ga_4S_5 + 3S$$

Produsul care rezultă prin încălzirea Ga_2S_2 la 1180°C, conține 18,8% S, valoare foarte apropiată de aceea teoretică pentru Ga_2S; la 1020° s-a obținut

un condensat cu 15—16% S însă nu s-a observat separarea de galiu metalic. De aici, s-a presupus că poate exista o sulfură cu compoziția $Ga_2S_{0,8}$—$Ga_2S_{1,1}$. Deci ar fi un compus nestoichiometric.

Monosulfura are o culoare care variază de la cenușiu la cenușiu-negru. În aer hidrolizează încet cu degajare de hidrogen sulfurat; este descompusă încet de apă și acizi minerali diluați cu degajare de H_2S.

Monosulfura este stabilă pînă la 900°; deasupra acestei temperaturi se descompune: $2Ga_2S \rightleftharpoons Ga_2S_2 + 2\ Ga$.

Dacă este încălzită în vid peste 800° se descompune în Ga și Ga_2S_3. Monosulfura este diamagnetică.

Disulfura, Ga_2S_2, se obține prin încălzirea elementelor în raportul Ga: S = 2: 1. Deoarece energia de activare a formării Ga_2S_2 din elemente are o valoare ridicată, reacția începe numai deasupra temperaturii de 1100° și se termină după ce amestecul a fost încălzit 30 minute la 1200—1250°C. În partea inferioară a topiturii răcite se depun cristale lamelare galbene.

Compusul se mai obține prin disproporționarea Ga_2S deasupra temperaturii de 900°.

Punctul de topire este de 970° ± 3°. În vid înalt la 700° se disproporționează după reacția:

$$3Ga_2S_2 \rightleftharpoons Ga_2S + Ga_4S_5$$

iar deasupra temperaturii de 1200° are loc reacția:

$$3Ga_2S_2 \rightleftharpoons 2Ga_2S + Ga_2S_3 + S$$

Disulfura de galiu este stabilă față de apă și aproape insolubilă în acizi.

Densitatea este 3,75 g/cm³. Măsurătorile magnetice au arătat că este o substanță diamagnetică și deci formula trebuie să fie Ga_2S_2 și nu GaS.

Determinările de raze X au confirmat existența unităților Ga-Ga și că distanța Ga-Ga = 2,46 Å iar Ga—S = 2,34 Å; în cristale, atomii sînt aranjați în straturi, fiecare atom de galiu fiind înconjurat tetraedric de trei atomi de sulf și unul de galiu. Structura rețelii cristalice justifică formarea cristalelor lamelare cu pronunțată tendință de clivaj.

Sulfura Ga_4S_5. Un studiu amănunțit asupra comportării Ga_2S_2 la încălzire a arătat că are loc următoarea reacție:

$$3Ga_2S_2 \rightleftharpoons Ga_4S_5 + Ga_2S$$

Sulfura Ga_4S_5 se formează atunci cînd un amestec de galiu și sulf este încălzit la 1250°C și deasemenea prin descompunerea trisulfurii la 950°C:

$$2Ga_2S_3 \rightleftharpoons Ga_4S_5 + S$$

Analiza chimică a fazei Ga_4S_5 indică existența unui domeniu de omogenitate în limitele $Ga_4S_{4.8}$ — $Ga_4S_{5.2}$

Trisulfura de digaliu, Ga_2S_3 poate fi obținută trecînd peste galiu metalic, fie H_2S la 800°—1250°, fie vapori de sulf la 1300°.

Un produs de înaltă puritate se obține din componenți a temperatura de sublimare a sulfului, urmat de o calcinare ulterioară la 1100°, a produsului de reacție. O sinteză mai complexă se bazează pe acțiunea H_2S asupra oxidului:

$$4H_2S + Ga_2O_3 = Ga_2S_5 + 3H_2O$$

Mersul reacției depinde foarte mult de temperatura de calcinare preliminară a hidroxidului de galiu proaspăt precipitat.

Modificația stabilă la temperatură ridicată, denumită obișnuit α-Ga_2S_3 are o celulă elementară hexagonală, care cristalizează în structura wurtzitei, cu o aranjare tetraedrică a atomilor de galiu. Constantele rețelei sînt a = 6,382 Å, c = 18,08 Å. Distanța dintre atomii de galiu și sulf este de 2,24 Å.

Modificația $\gamma-Ga_2S_3$ este stabilă la temperatură joasă și are structura blendei.

Modificația β cristalizează cu structura wurtzitei, avînd constantele de rețea foarte apropiate de acele ale wurtzitei. β-Ga_2S_3 prezintă defect de rețea în ce privește galiul, deoarece atomii acestuia ocupă mai puțin de jumătate din golurile tetraedrice la aranjarea hexagonal conpactă a atomilor de sulf. Parametrii de rețea sînt a = 3,685 și c = 6,028 Å. Distanța Ga-S = 2,26 Å. Modificațiile β și γ ale sulfurii de galiu, sînt caracterizate printr-o distribuție dezordonată a cationilor și de aceea sînt compuși instabili. La 550°—600° sînt transformate în modificația α stabilă.

Punctul de topire a trisulfurii este de aproximativ 1255°.

Valorile apropiate ale parametrilor rețelii pentru Ga_3S_3 și ZnS și existența modificațiilor analoage explică ocurența comună în natură.

Trisulfura de galiu se descompune încet în aer, degajînd H_2S. Spre deosebire de celelalte sulfuri, Ga_2S_3 se dizolvă complect în HCl, cu degajare de H_2S.

Apa, în special la cald, descompune sulfura, însă H_2S format împiedecă precipitarea hidroxidului de galiu. Acidul azotic diluat reacționează cu Ga_2S_3 degajînd H_2S, dar în reacția cu acid azotic concentrat se pune în libertate sulf. Soluțiile bazelor puternice descompun sulfura cu formare de hidroxogalați și tiogalați.

Bromul oxidează energic sulfura la sulfat.

În literatură se menționează metodele de obținere și proprietățile unor sulfuri binare de galiu, de tipurile $M^IGaS_2(M = Cu^I, Ag^I)$, $M^I_2G_2S_4$ (unde M^I = Li, Na, K, Rb, Cs) și $M^{II}Ga_2S_4$ (unde M^{II} = Zn, Cd, Hg).

Compușii cu seleniul. Se cunosc următorii compuși: Ga_2Se, Ga_2Se_2 și Ga_2Se_3. După *Klemm* și *Vogel*, prin încălzirea seleniului cu galiu se condensează un produs negru, a cărui diagama de raze X diferă de aceea a galiului și altor seleniuri de galiu și ar corespunde compusului Ga_2Se.

În ce privește Ga_2Se_2, aceasta a fost sintetizată prin încălzi reamoderată a galiului cu selen în cantități stoichiometrice, sub formă de fulgi cristalini, lucioși, de culoare brună-închis. S-a stabilit existența a doua faze a Ga_2Se_2, modificațiile β și γ. Atunci cînd conținutul de selen este circa 48% se formează cristale de β Ga_2Se_2, din sistemul hexagonal, parametrii rețelii, determinați roentgenografic și din difracție de electroni fiind a = 3,742 Å și c = 15,919 Å iar numărul de atomi în celula elementară este 8. Cristalele au o structură stratificată.

Modificația $\gamma-Ga_2Se_2$, care are o structură romboedrică, se formează atunci cînd conținutul de selen este 52—53,5%. Parametrii rețelii cristaline sînt $a = 3,755$ Å și $c = 23,92$ Å. Substanța este diamagnetică și are punctul de topire 960 ± 10°.

Triseleniura de digaliu, Ga_2Se_3, se obține prin încălzirea unui amestec de Ga și Se, în cantități stoichiometrice. Reacția are loc cu degajare de căldură și cîte o dată cu aprinderea amestecului.

Triseleniura de puritate mare se prepară prin trecerea H_2Se printr-o soluție de $GaCl_3$ (50 g/l) la $pH \geqslant 6,5-7,0$, care a fost încălzită 1—2 ore la 80°. Se precipită sub formă de cristale sfărămicioase, care dau o pulbere roșie. Rețeaua cristalină a Ga_2Se_3 este defectă, în ce privește atomii de galiu, lacunele fiind distribuite statistic. Ga_2Se_3 topește la ~ 1020 ± 10°.

Se cunosc și seleniuri binare de tipul $M^{II}Ga_2Se_4$, (unde M^{II} = Zn, Cd, Hg).

Compușii cu telurul. Reacția dintre galiu și telur a fost studiată destul de amănunțit. Astfel, *Klemm* și *Vogel* au găsit, pe baza analizei termice telururile Ga_2Te_2 și Ga_2Te_3. Mai tîrziu, folosindu-se analiza termică diferențială și analiza de raze X, au fost puse în evidență și Ga_3Te_2 și $GaTe_3$.

Monotelurura de galiu a fost obținută prin topirea componentelor și se prezintă sub formă de fulgi moi, care clivează ușor și se topesc la 824° ± 2°. Densitatea este $d_4^{23} = 5,44$ g/cm³, iar parametrii rețelei determinați prin difracția razelor X, sînt $a = 23,80$ Å, $b = 4,0766$ Å și 10,48 Å.

Tritelurura de digaliu, Ga_2Te_3, se prepară prin topirea galiului și telurului și constă din cristale negre dure, sfărămicioase, care se topesc la 790° ± 2°. Densitatea este 5,578 g/cm³. Cristalizează în rețeau blendei cu $a = 5,887 \pm 0,003$ Å.

Compusul Ga_3Te_2 a fost obținut prin topirea componentelor; limita superioară de stabilitate este 753° ± 2°, iar cea inferioară 610°. Existența compusului $GaTe_3$ a fost dovedită prin analiză termică. Limita superioară de stabilitate a $GaTe_3$ solide este aproximativ 429° ± 2°, iar cea inferioară presupusă 408°. Această politelurură are o rețea cristalină hexagonală cu parametrii $a = 6,43$ Å și $c = 14,2$ Å.

Se cunosc și telururi binare ale galiului cu alte metale (Zn, Cd, Hg) de tipul $M^{II}Ga_2Te_4$, care au fost obținute prin topirea unui amestec de $M^{II}Te$ și Ga_2Te_3 la temperaturi diferite.

11.3.5.4. COMPUȘII GALIULUI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL ȘI ANTIMONIUL

Compușii cu azotul *(azoturi)*. Azotul nu reacționează cu galiul metalic, chiar la 1000°. Azotura, GaN, a fost însă obținută prin acțiunea amoniacului asupra galiului metalic la 1100°—1200°. Încălzirea metalului se face într-o nacelă de corindon, deoarece porțelanul este atacat de galiu și produșii sînt contaminați.

Prin difracția razelor X, s-a dovedit că cristalele de azotură de galiu au o simetrie hexagonală, cu o rețea de tip wurtzită și parametrii rețelii sînt

$a = 3,180 \pm 0,004$ Å, $c = 5,166 \pm 0,005$ Å. Densitatea este 6,10 g/cm³. Punctul de topire este, prin extrapolare, aproximativ 1500°. Cristalele au culori de la alb la gălbui-negru, datorită unei descompuneri parțiale. Azotura de galiu este stabilă în aer pînă la 1000°; în hidrogen sau oxigen, pînă la 950°, în azot pînă la 1000° și în amoniac pînă la 1100°. Nu este descompusă de apă rece sau caldă, de acizii clorhidric, azotic și sulfuric sau HF 40% rece.

De asemenea este stabilă față de hidroxizi concentrați la rece, dar se dizolvă la încălzire:

$$GaN + NaOH + 3H_2O \rightleftharpoons Na[Ga(OH)_4] + NH_3$$

Azotura de galiu formează cu azotura de litiu compusul Li_3GaN_2, care are o rețea cubică cu muchia a = 9,592 Å.

Compușii cu fosforul. Fosfura de galiu, GaP, a fost preparată pentru prima dată de *Goldschmidt*, prin trecerea unui curent de hidrogen, saturat cu vapori de fosfor, peste hidroxid de galiu, încălzit la 500°. În stare pură se prepară prin topirea galiului cu fosfor, în cantități stoichiometrice, în fiole de cuarț închise și răcire ulterioară.

Metoda cea mai bună este considerată aceea care se bazează pe reacția dintre PCl_3 și un exces de galiu, la 76°, în vid, în tub de cuarț.

Fosfura este o pulbere cristalină fină; prin topire zonală se obțin monocristale. Acestea au o culoare care variază dela galben-portocaliu la verde-gălbui, datorită probabil dimensiunii particulelor, precum și eventual unei impurificări cu fosfor roșu. Fosfura de galiu are o structură tip blendă ($a = 5,436 \pm 0,006$ Å) cu distanța Ga—P = 2,354 Å. Se topește la 1350° și este de duritate medie (5).

Fosfura are proprietăți semiconductoare (tip *n*) și manifestă un puternic efect fotoelectric.

Fosfura de galiu este stabilă față de apă, chiar la fierbere. Este descompusă de HNO_3 conc. și hidroxizi (la cald) cu degajare de fosfină.

Compuși cu arsenul *(arseniuri)*. Arseniura de galiu a fost obținută prima dată de *Goldschmidt* prin tratarea trioxidului de galiu la 600°, cu un amestec de vapori de arsen și hidrogen, sau a galiului metalic la 800°. Se prepară obișnuit din elemente încălzite la 1280°—1340° în fiole de cuarț vidate. O altă metodă este bazată pe reacția dintre $AsCl_3$ și galiu în tub de cuarț închis, la 600°:

$$2Ga + AsCl_3 \rightleftharpoons GaAs + GaCl_3$$

Arseniura de galiu se prezintă sub formă de cristale fine, dar se pot obține și monocristale prin acțiunea unui mare exces de galiu asupra arsenului la o temperatură deasupra punctului de topire al amestecului. După răcirea topiturii, excesul de galiu este îndepărtat întîi mecanic, iar ceea ce rămîne este dizolvat în acid clorhidric. Astăzi, monocristalele de arseniură se obțin obișnuit prin creșterea cristalelor.

Arseniura are o structură tip blendă și parametrul rețeleii este $a = 5,6534 \pm 0,0002$ Å. Distanța interatomică Ga—As este de 2,44 Å. Monocristalul are o culoare cenușie închis cu o nuanță purpurie. Punctul de topire

este 1237° ± 3°, iar densitatea 5,35 g/cm³. Arseniura este diamagnetică și are o conductivitate de tip *p* și *n*.

Arseniura de galiu este stabilă față de apă și oxigen atmosferic; este descompusă cu greu de acizi minerali (HCl, H_2SO_4) rezultînd arsină și este pasivă în HNO_3.

Arseniura poate dizolva unele metale; în acest proces zincul și cadmiul acționează ca acceptori, în timp ce S, Se, Te și Ge acționează ca donori. Elemente ca In, Si, Sn și Sb, în cantități mici, nu schimbă conductivitatea.

Compuși cu antimoniul (antimoniuri). Studiul sistemului Ga—Sb prin metoda termică a arătat că se formează antimoniura GaSb. Aceasta se formează prin topirea galiului și antimoniului, în cantități stoichiometrice, în condiții obișnuite sau în atmosferă de hidrogen; se prezintă sub formă de cristale foarte fine. Se pot obține monocristale prin răcirea lentă a unei topituri (10—20% atomice de Sb), care a fost încălzită puțin deasupra punctului de topire al amestecului. Excesul de galiu metalic este îndepărtat, mai întîi mecanic, iar restul este dizolvat în HCl diluat. Antimoniura este purificată prin topire zonală. Punctul de topire este de 702—703°, topitura fiind cenușie deschis cu luciu metalic; densitatea, determinată din studiul de raze *X*, este 5,6 g/cm³.

Antimoniura cristalizează într-o rețea tip blendă cu $a = 6{,}1347$ Å, distanța dintre atomii adiacenți fiind 2,65 Å. Este diamagnetică.

Conductivitatea electrică a antimoniurei solide depinde puțin de temperatură, însă după topire crește pronunțat. În stare solidă este un semiconductor cu o legătură predominantă de tip homeopolar, însă în stare topită predomină legătura metalică.

Topirea antimoniurii este întovărășită, de asemenea, de o creștere a densității, care se explică printr-o rearanjare a structurii, datorită creșterii numărului de coordinație de la 4 la 8. Aceasta este în conformitate cu rezultatele studiilor de difracție de raze X și difracție a electronilor.

Dacă în antimoniură se dizolvă Cu, Cd sau Zn, acestea îi conferă o conductivitate de tip *p*, pe cînd Se și Te, determină o conductivitate de tip *n*.

Antimoniura de galiu este stabilă față de diferiți agenți chimici; solubilitatea în acizi depinde de proprietățiile semiconductoare. Astfel, cristalele cu conductivitate de tip *n* se dizolvă în HF și HNO_3, în timp ce cristalele cu conductivitate de tip *p* se dizolvă într-un amestec de HCl și HNO_3.

11.3.5.5. COMPUȘI CU HALOGENI

Galiul formează cu halogenii compuși de forma GaX, Ga_2X_4(Cl, Br, I) GaX_3.

Compușii cu fluorul. Pînă acum monofluorura de galiu GaF nu a putut fi obținută în stare pură. S-a studiat însă spectrul în UV al GaF, în fază gazoasă, obținută prin încălzirea galiului cu AlF_3 la 1000° și s-a stabilit că distanța interatomică în moleculă este 1,775 Å, iar energia de disociere 1,43 Kcal/mol.

Trifluorura de galiu se cunoaşte atît în stare anhidră (GaF_3) cît şi în stare hidratată ($GaF_3 \cdot 3H_2O$). Trifluorura anhidră se poate obţine pe mai multe căi şi anume:

1. *Prin acţiunea fluorului asupra oxidului sau sulfurii de galiu, la cald*; pe cînd în cazul prim, reacţia nu are loc complect nici chiar la 650°, fluorurarea sulfurii are loc cantitativ la 300–400°. Şi într-un caz şi în celălalt, reacţia are loc mai încet, dacă oxidul sau sulfura au fost preîncălzite la o temperatură ridicată.

2. *Prin încălzirea hexafluorogalatului de amoniu* la 250°–400°, *într-un curent de fluor uscat*. Totodată pot rezulta însă şi alţi produşi de descompunere.

Determinarile de difracţie de raze X (*F.M. Brewer, I.D. Chadwick* şi *G. Garton*–1961) au stabilit că trifluorura de galiu cristalizează în sistemul romboedric cu următorii parametri ai celulei elementare, $a = 5{,}20 \pm 0{,}01$ Å şi $\alpha = 57{,}5$, sau în sistemul hexagonal cu parametrii $b = 5{,}00 \pm 0{,}1$ Å şi $c = 12{,}97 \pm 0{,}02$ Å. Acest compus este isostructural cu FeF_3 şi CoF_3. Ionii de fluor formează o structură compactă, iar golurile octaedrice sînt ocupate de ionii de galiu. Distanţa Ga–F este de 1,89 Å, iar ∢ Ga–F–Ga de 145°. În acest compus, fiecare ion de F are 4 ioni vecini în stratul său la o distanţă de 2,69 Å şi alţi patru în planul vecin, la o distanţă de 2,67 Å. Distanţa Ga–Ga este de 3,16 Å.

Temperaturile de topire şi de fierbere sînt greu de determinat, deoarece fluorura începe să sublime la 800° (la P = 1 atm). Acest compus este foarte puţin solubil în apă ($2{,}4 \cdot 10^{-2}$ g/l) şi în acizi minerali ($2{,}8 \cdot 10^{-2}$ g/l în HCl 2N) în schimb se dizolvă uşor în hidroxizi.

Trihidratul, $GaF_3 \cdot 3H_2O$, se obţine sub forma unei pulbere albe prin evaporarea la uscare, pe baie de apă, a unei soluţii obţinută prin tratarea hidroxidului, oxidului sau galiului metalic cu acid fluorhidric 40% în mic exces.

Studiile de raze X au arătat că în cristalele de $GaF_3 \cdot 3H_2O$ ionii de fluor şi moleculele de apă sînt aranjate octaedric. Parametrii celulei sînt $a = 9{,}36 \pm 0{,}01$ Å, $c = 9{,}40 \pm 0{,}01$ Å.

$GaF_3 \cdot 3H_2O$ este isostructurală cu $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$, formînd împreună soluţii solide cu miscibilitate nelimitată. Acest compus se dizolvă uşor în HCl diluat şi în HF *conc*. Solubilitatea în apă este de 4,1% la 25°, însă este hidrolizată parţial.

Compuşii cu clorul. Se cunosc GaCl, Ga_2Cl_4 şi $GaCl_3$. În topiturile clorurilor Ga_2Cl_4 şi Ga_2Cl_6 există şi ionul $Ga_2Cl_7^-$ sub forma $Ga + [Ga_2Cl_7]^-$.

Monoclorura de galiu, GaCl, a fost obţinută în stare gazoasă prin încălzirea diclorurii în tub de cuarţ la 100°C, sau a triclorurii la 1100°C. Totuşi este foarte greu să fie obţinută în stare pură, deoarece conţine produşi care rezultă din disproporţionare. Energia de disociere, calculată din spectrul de absorbţie este de 4,98 eV.

Diclorura de galiu, Ga_2Cl_4, obţinută prima dată de *Boisbaudran* (prin încălzirea galiului metalic într-un curent slab de clor şi azot şi apoi încălzirea produsului obţinut, în tub închis, cu galiu la 200°) a fost preparată în stare pură de *Miescher* şi *Wherli* (1934), trecînd un curent de HCl peste galiu încălzit,

într-un tub de sticlă greu fusibilă. Deoarece rezultă și $GaCl_3$, se încălzește produsul cu galiu metalic în vid. Metalul rămas este ușor îndepărtat prin distilare, încît se obține final Ga_2Cl_4 pură.

În stare de mare puritate, se prepară prin reducerea vaporilor de $GaCl_3$, prin încălzire cu argint, cupru sau plumb. Clorurile astfel formate ale acestor elemente reacționează cu galiu metalic deasupra temperaturii de 30° dînd Ga_2Cl_4.

Substanța se prezintă sub formă de cristale albe, transparente, și este diamagnetică. Se topește la 170,5° ± 0,5°C.

Determinările magnetochimice, ca și studiile de conductibilitate electrică în topitură, sînt în perfectă concordanță cu cercetările de structură, care au arătat că diclorura este de fapt o combinație de tipul $Ga^{I}[Ga^{III}Cl_4]$.

Acest compus este higroscopic și fumegă la aer umed; are proprietăți reducătoare, astfel, în soluție reduce permanganatul de potasiu și alți oxidanți.

Triclorura de galiu, $GaCl_3$, obținută pentru prima dată de Boisbaudran, prin clorurarea galiului, se prepară prin mai multe metode și anume: prin încălzirea galiului în curent de HCl uscat și distilare ulterioară în atmosferă de CO_2; încălzirea oxidului la 800°, într-un amestec de clor și vapori de CCl_4, sau mai comod prin încălzirea oxidului cu $SOCl_2$ la 200° în tub închis. Deasemenea se poate obține prin acțiunea galiului metalic asupra clorurilor anhidre de Ag, Pb, Cu sau Hg și distilarea ulterioară a triclorurii de galiu.

Triclorura de galiu anhidră, de mare puritate, poate fi obținută prin sublimare repetată în curent de clor și sublimare ulterioară într-o aparatură de sticlă, în vid. În stare foarte pură poate fi obținută și prin rafinare zonală.

Triclorura de galiu se prezintă sub formă de cristale aciculare incolore, care se topesc la 77,9° ± 0,2°C. Punctul de fierbere, în condiții normale, este de 201,3°.

Este o substanță foarte higroscopică, care fumegă la aer umed și se transformă treptat într-o masă geliformă. În apă se dizolvă cu degajare de căldură. Se dizolvă ușor în eteri, ceea ce a permis recuperarea galiului prin extragere cu eter etilic, isopropilic și isobutilic, ca și cu acetat de butil din soluții clorhidrice (5,5 N).

Momentul de dipol al triclorurii de galiu în sulfură sau tetraclorură de carbon este zero.

Densitatea de vapori măsurată la 273°C este 11,9 g/cm³ și valoarea calculată pentru molecula dimeră Ga_2Cl_6 este 12,16 g/cm³. Prin creșterea temperaturii are loc o disociere și anume gradul de disociere este 0,2% la P_t, 2% la P_f și complet la 400°C.

$$Ga_2Cl_6 \rightleftharpoons 2\ GaCl_3,\ \Delta H = 21\ Kcal.$$

La temperaturi ridicate are loc o descompunere a moleculelor simple.

Structura moleculei triclorurii de galiu a fost determinată prin diferite metode. Pe baza determinărilor de difracție de electroni, *Brode* consideră că moleculele dimere Ga_2Cl_6, pot fi reprezentate, ca două tetraedre regulate cu o muchie comună; după rezultatele lui *Akishin, Naumov* și *Tatevskii*,

molecula Ga_2Cl_6 ar consta din două tetraedre deformate cu o muchie comună (fig. 11.44).

$$Ga-Ga = 3{,}28 \pm 0{,}06\ \text{Å};$$

$$\sphericalangle\ Cl-Ga-Cl = 112° \pm 3°$$

$$\sphericalangle\ Ga-Cl-Ga = 91° \pm 3°$$

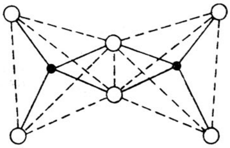


Fig. 11.44. Structura moleculei Ga_2Cl_6 (cercurile pline reprezintă atomii de galiu, iar cele mari atomii de clor).

Pe cînd soluțiile apoase concentrate de clorură de galiu sînt stabile, la diluare are loc o hidroliză care conduce întîi la o suspensie și apoi la precipitarea unor săruri bazice de culoare albă.

Acestea se dizolvă în acid clorhidric diluat, încet la temperatura obișnuită și repede la cald. În soluții diluate precipitatul apare la încălzire și dispare la răcire.

Triclorura de galiu formează cu amoniacul o serie de amoniacați $GaCl_3 \cdot nNH_3$ (în care $n = 1, 3, 5, 6, 7, 14$).

Compușii cu bromul. Se cunosc trei compuși și anume: GaBr, Ga_2Br_4 și $GaBr_3$.

Monobromura se obține foarte greu în stare pură. Se prepară prin încălzirea tribromurii sau dibromurii cu galiu metalic la 500°, în tub de cuarț, închis. Transformarea complectă necesită un exces de metal, altfel are loc disproporționarea monobromurii. Reacția dintre dibromură și galiu metalic este accelerată apreciabil de bromură de aluminiu datorită formării compusului:

$$Ga_2Br_4 + 2Ga + 4AlBr_3 \rightleftharpoons 4Ga[AlBr_4]$$

Dibromura de galiu, Ga_2Br_4, a fost obținută pentru prima oară de Boisbaudran prin acțiunea bromului asupra galiului metalic la temperatura obișnuită. Se prepară prin trecerea vaporilor de brom într-un curent de CO_2, peste galiu metalic la temperatură ridicată, sau prin încălzirea unui exces de metal cu brom în tub închis. Dibromura poate fi preparată ușor în stare pură prin încălzirea unor cantități stoichiometrice de Ga metalic și bromură de mercur, în tub închis, la 140—160°C.

Dibromura de galiu este o substanță cristalină incoloră, care există în două modificații: forma β stabilă se topește la 164°,5 iar cea metastabilă α la 153°. Densitatea la punctul de topire este de 3,4712 g/cm³. În spectrul Raman, al Ga_2Br_4 topită, la 200°, au fost observate 4 frecvențe (70, 107, 209 și 288 cm^{-1}) care diferă puțin de acelea ale ionului $GaBr_4^-$, în soluție apoasă. Aceasta indică că ionul $GaBr_4^-$ există în topitura de Ga_2Br_4. Cum cristalele de dibromură sînt izomorfe cu compusul $Ga[AlBr_4]$, aceasta indică că molecula de Ga_2Br_4. conține Ga^I și Ga^{III}: $Ga^I[Ga^{III}Br_4]$.

Tribromura de galiu, Ga_2Br_6, se obține prin acțiunea bromului la rece, asupra galiului metalic, reacția avînd loc foarte energic chiar la 0°. După terminarea reacției, excesul de brom este distilat în vid la 90—125°. *Klemm și Tilk* (1932) au preparat tribomura de galiu trecînd, peste metal, un curent de azot sau CO_2 saturat cu brom. Pentru a îndepărta celelalte bromuri și bromul dizolvat, se distilă într-un curent de gaz inert (argon).

O metodă originală de preparare a tribromurii se bazează pe reacția dintre bromura de argint sau plumb și galiu metalic la 30°C. Aceasta prezintă un deosebit interes deoarece, materiile prime fiind foarte pure, se poate obține o tribromură de mare puritate, presiunile de vapori ale bromurilor de argint sau plumb fiind foarte diferite de acele ale $GaBr_3$.

Pentru punctul de topire sînt indicate mai multe valori: (121,5°, 122,3° 122,5°, 124,5°) iar pentru punctul de fierbere 279°C.

În vaporii de tribromură există atît forma monomeră cît și cea dimeră, raportul depinzînd de temperatură:

$$Ga_2Br_6 \rightleftharpoons 2GaBr_3$$

Căldura de disociere a moleculelor dimere gazoase este de 18,3 kcal/mol. În stare cristalină, densitatea tribromurii este de 3,69 g/cm³. Conductivitatea tribromurii solide crește pe măsură ce crește temperatura, atingînd un maximum la 115°C. Descreșterea conductivității la topire poate fi explicată prin trecerea dela starea cristalină ionică în stare lichidă, constînd principal din molecule dimere Ga_2Br_6.

Determinările de raze X și difracție de electroni au stabilit că, în stare de vapori, molecula Ga_2B_6 constă din două tetraedre distorsionate, cu o muchie comună.

Tribromura de galiu se dizolvă ușor în apă, suferind o hidroliză parțială.

Ca și triclorura, tribromura de galiu în stare topită și anumiți solvenți neapoși se comportă ca o halogenură acidă; manifestă proprietăți acide și reacționează cu bromurile unor metale pentru a forma combinații complexe cu anionul $GaBr_4^-$. Totuși proprietățile acide sînt mai puțin pronunțate decît acele ale bromurii de aluminiu:

Tribromura de galiu reacționează cu amoniacul gazos sau lichid formînd amonicați de tipul $GaBr_3 \cdot nNH_3$ (unde $n = 1, 5, 6, 7, 9$ și 14).

Compușii cu iodul. Se cunosc următorii compuși: GaI, Ga_2I_4, și GaI_3

Monoiodura de galiu nu a putut fi obținută, în stare pură, deoarece din reacția între GaI_3 sau I_2 și galiu în exces se obținea în mod obișnuit un amestec de monoiodură și de diiodură.

Diiodura de galiu, Ga_2I_4, a fost obținută pentru prima oară de *Boisbaudran* (1878) prin încălzirea galiului cu iod, într-un vas închis, metodă care este folosită încă și astăzi. O metodă simplă și rapidă constă în încălzirea unor cantități stoichiometrice de galiu și HgI_2, în soluție benzenică.

Diiodura este o substanță cristalină de culoare galbenă, care la topire devine roșie. Din topitură cristalizează sub formă fibroasă asemănător asbestului. Punctul de topire, găsit prin extrapolare, este 211°C. Cînd faza solidă dispare din topitură, temperatura scade la 207°; aceasta, după cum s-ar părea, este datorită unei disproporționări parțiale a Ga_2I_4 și formării de GaI_3. Spre deosebire de clorură și bromură, diiodura de galiu se disproporționează, în parte, la încălzire, după reacția:

$$Ga_2I_4 \rightleftharpoons GaI + GaI_3$$

Diiodura de galiu este diamagnetică și pentru acest motiv este reprezentată ca $Ga^{I}[GaI_4]$; prezența în molecula Ga_2I_4 a Ga^{I} și a Ga^{III} sub forma ionului GaI_4^-, stabilizează molecula.

Triiodura de galiu se obține în mod obișnuit prin încălzirea galiului cu iod, în cantitatăți echivalente, în aer uscat sau în vid. După ce s-a ajuns la o anumită temperatură moderată, substanțele reacționează energic, cîteodată cu flacără. Triiodura este purificată prin distilare sau prin sublimare în vid, de preferință într-un aparat de cuarț.

Triiodura de galiu este o substanță cristalină galbenă-deschis, care fumegă la aer și este higroscopică. Punctul de topire este 212° ± 1°C. În stare topită este galben-roșcată și are tendință de subrăcire.

Punctul de fierbere al triiodurii este 346°C (la 760 mm kg).

În stare de vapori, moleculele monomere și dimere sînt în echilibru: $Ga_2I_6 \rightleftharpoons 2GaI_3$. La punctul de fierbere, vaporii conțin 8% molecule dimere Ga_2I_6. Triiodura de galiu este diamagnetică.

Triiodura este higroscopică, dar mai puțin decît bromura sau clorura respectivă.

Pe baza determinărilor de difracție a electronilor, s-a dedus că, în stare de vapori, molecula este monomeră și că atomul de galiu se află în centrul unui triunghiu echilateral, în al cărui vîrf sînt atomi de iod. Distanța dintre atomul de galiu și un atom de iod este de 2,44 ± 0,03 Å.

Ca și clorura și bromura respectivă, GaI_3 formează amoniacați de tipul $GaI_3 \cdot nNH_3$ (unde $n = 1, 5, 6, 7, 9, 13$ și 20) dintre care cel mai stabil este $GaI_3 \cdot NH_3$.

11.3.5.6. SĂRURI ALE OXO-ACIZILOR

Carbonatul de galiu. Formarea și proprietățile carbonatului bazic au fost studiate amănunțit; în schimb se știe puțin despre carbonatul neutru.

Carbonatul bazic se obține din reacția între soluțiile hidroxogalatului de sodiu și carbonatului acid de sodiu:

$$NaGa(OH)_4 + 2NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaGa(OH)_2CO_3 \cdot nH_2O + Na_2CO_3$$

Identitatea sării bazice a fost stabilită atît prin analiza chimică a precipitatului, cît și prin cercetări de difracție a razelor *X* și termografice. Reacția nu trebuie să decurgă complect și pH-ul optim al precipitării este de 9,2—10. Dacă are o valoare mai joasă atunci precipitatul are o compoziție variabilă, iar în soluții puternic bazice se dizolvă.

Azotatul de galiu, $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, se obține prin dizolvarea galiului metalic sau hidroxidului în acid azotic concentrat. Din soluția saturată răcită, se separă cristale prizmatice mari transparente, care se topesc la 65°. Este delicvescent în aer. Se dizolvă în apă, suferind o hidroliză parțială, formîndu-se un precipitat floconos solubil în HNO_3 diluat. Azotatul de galiu este foarte solubil în alcool etilic, dar insolubil în eter.

Azotatul bazic, $Ga(OH)_2NO_3 \cdot Ga(OH)_3 \cdot 2H_2O$ a fost obținut prin dizolvarea azotatului în alcool absolut pe baie de apă, la 40—50° și adăugînd apoi, în cantitate suficientă, o soluție de eter etilic (uscat pe Na) în alcool absolut. Compusul, ținut în exsicator de vid pe $CaCl_2$, pînă la îndepărtarea vaporilor de eter, are compoziția de mai sus.

Sulfați de galiu. Galiu metalic se dizolvă încet în acid sulfuric la temperatură obişnuită şi repede la temperaturi ridicate, formînd sulfați. Există puține informații cu privire la sulfații galiului în stări de valență inferioară.

Sulfatul anhidru $Ga_2(SO_4)_3$ se obține prin evaporarea la uscare a cristalohidratului $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ (după alți autori, prin încălzire la 360°).

Prin încălzire la 520°, sulfatul anhidru se descompune:

$$Ga_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons Ga_2O_3 + 3SO_3$$

Descompunerea termică începe la o temperatură mai joasă decît în cazul sulfatului de aluminiu.

Cristalohidratul sulfatului de galiu, $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, se obține prin dizolvarea hidroxidului de galiu sau galiului metalic în acid sulfuric, evaporarea soluției la 60—70° și adăugarea, după răcirea soluției, a unui amestec de alcool și eter, pentru precipitarea sării (nu trebuie adăugate cantități prea mari de eter, deoarece atunci lichidele se separă în faze și precipitatul conține mai mult sulfat decît corespunde formulei).

După unii autori, hidratul se poate obține și prin evaporarea lentă a unei soluții de $GaCl_3$ cu cantitatea calculată de H_2SO_4.

În ce privește deshidratarea compusului $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și formarea diferiților hidrați inferiori, există divergențe între diferiții cercetători, care l-au studiat.

Hidroliza sulfatului de galiu a fost studiată de mai mulți cercetători, însă există date contradictorii în ce privește compoziția sării bazice insolubile, care se formează.

Se cunosc și sulfați binari, alauni. Astfel, alaunul de galiu și amoniu, $NH_4Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ se obține ușor sub formă de cristale fine prin amestecarea soluțiilor sulfaților respectivi. Pentru purificare, se recomandă recristalizarea din apă caldă, însă pentru evitarea hidrolizei nu trebuie să fie folosită apa caldă la dizolvare. Compusul se prezintă sub formă de cristale incolore, transparente, cubice sau octaedrice, izomorf cu alaunul de aluminiu și amoniu.

Se cunosc, de asemene alaunii $RbGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (obținut pe aceiași cale ca și cel de amoniu) și $CsGa(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (care — în afară de metoda clasică—se mai poate obține și prin amestecarea soluțiilor de $CsHSO_4$ și $GaCl_3$ și diluînd apoi cu apă).

11.3.5.7. COMBINAȚII COMPLEXE

Se cunosc astfel de compuși în care galiul este coordinat atît octaedric, cît și tetraedric. Faptul că în prezența ionilor de fluor, majoritatea reactivilor chimici nu precipită cantitativ galiul, a condus la ideea că se formează, în soluție, combinații complexe stabile ale galiului cu fluorul.

S-au studiat combinațiile complexe pe care le formează trifluorura de galiu cu fluorurile altor metale, determinîndu-se compoziția, unele proprietăți și în unele cazuri chiar structura.

Astfel se cunosc fluoruri complexe de tipurile:

$M^I_3[GaF_6]$ (M^I = Li, NH_4, Na)

$M^I_2[GaF_5(H_2O)]$ (M^I = K, Tl)

$M^I[GaF_4(OH_2)_2]$ (M^I = Rb, Cs)

$M^{II}[(H_2O)_6]\,[GaF_5(H_2O)]$ (M^{II} = Cu, Zn, Cd, Mn, Co, Ni)

Spre deosebire de GaF_3, clorura și bromura formează cu halogenurile alcaline respective, anioni complecși tetraedrici $[GaX_4]^-$, întocmai ca și halogenurile respective de aluminiu. Spre deosebire însă de ionul $[AlCl_4]^-$, ionul $[GaCl_4]^-$ nu este hidrolizat și galiul poate fi extras cu eteri, din soluții clorhidrice.

Ca și aluminiul, galiul poate forma oxalato-complecși, de tipul $M^I_3[Ga(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, în care M = Na, K, NH_4, precum și cu difenoli și 8-hidroxi-chinolină. Ca și aluminiul, formează complecși chelatici neutri, foarte stabili cu β-dicetone, de exemplu acetil acetonatul de galiu, substanță solidă, volatilă, cu P_t = 194°.

Galiul formează nitrato-complecși, de tipul $NO_2^+[Ga(NO_3)_4]^-$, prin acțiunea N_2O_5 asupra compusului $NO_2^+[GaCl_4]^-$, în care se pare că grupele NO_3 sînt monodentate. (*D. Bowler, N. Logan*, 1971)

Se cunoaște combinația complexă $[GaCl_2\,(bipy)_2]^+[GaCl_4]^-$, în care cationul complex are o configurație octaedrică (*A. J. Carty*, 1969)

11.4. **INDIUL**

11.4.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Descoperit pe cale spectrală în 1863, de către *F. Reich* și *Th. Richter* într-o blendă de la *Freiberg*, indiul este unul dintre elementele cele mai rare și mai disperse ($1.10^{-5}\%$).

Se găsește în unele pegmatite (0,5–2,8%) împreună cu Sc și Y, apoi în minereuri sulfuroase (blende, pirite, calcopirite etc.). În cantități mici se găsește în alumino-silicați și în unele minerale oxidice (cromit, magnetite, smitsonit, sideroză etc.)

Indiul se găsește în rezidiile și praful provenind de la tratarea minereurilor de zinc sau de cadmiu.

11.4.2. METODE DE OBȚINERE

În cazul minereurilor sulfuroase complexe de zinc-plumb-cupru, care conțin argint și indiu, la flotare, indiul trece în cea mai mare parte, în concentratele de zinc. Prin prelucrarea pe cale uscată a concentratului de zinc (pră-

jire și reducere în retorte verticale) indiul trece odată cu zincul (75% din indiul conținut în minereu). După distilare, plumbul argentifer, care rămîne în retorte și mai conține indiu (1%), este supus cupelării. Litarga rezultată este sfărămată și tratată cu H_2SO_4, cînd 95% din indiu trece în soluție. Prin cementare cu aluminiu, zinc sau magneziu se obține un burete de indiu. Acesta este dizolvat în acid sulfuric și se cementează cu șpan de aluminiu. Indiul, astfel obținut, este topit, sub un strat protector de NaOH și NaCN și turnat sub formă de bare (99,99% In).

La rafinarea zincului brut prin distilare în coloane de rectificare, rezidiul este tratat cu acid sulfuric, cînd rămîne plumbul ca sulfat. În soluția, care conține indiu, adusă la $pH = 3{,}2$ se precipită indiul ca fosfat (cu o soluție de NaH_2PO_4 10%). Prin fierbere cu NaOH se precipită $In(OH)_3$, care prin reducere cu hidrogen trece în indiu brut. Acesta este turnat în plăci, care servesc drept anozi la rafinarea electrolitică, aceasta, se poate face, în mediu de acid clorhidric, respectiv acid sulfuric la un anumit pH, cînd se obține In de puritate 99,999%.

11.4.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Indiul este un metal alb-argintiu, mai moale decît plumbul, ductil și maleabil, diamagnetic, care la 3,37°K prezintă supraconductibilitate. Indiul are o structură tetragonală cu fețele centrate, celula elementară conținînd 4 atomi. Fiecare atom are 4 atomi vecini la o distanță de 3,24 Å și alți 8 la distanța de 3,33 Å.

Din punct de vedere chimic se aseamănă cu galiul. Este foarte stabil în aer, la temperatură obișnuită, însă prin încălzire se oxidează la suprafață, iar la temperatură ridicată arde cu flacără violetă producînd un fum brun de In_2O_3.

În absența aerului, indiul își păstrează luciul în apă rece și chiar la fierbere.

Nu este atacat de acizi diluați la rece, însă se dizolvă la cald în acizi concentrați. Nu este atacat de soluții concentrate de hidroxizi alcalini.

Indiul metalic reacționează la temperatura obișnuită, mai repede la cald cu halogenii, deasemenea cu sulful, seleniul, telurul, fosforul, arsenul, antimoniul. Compușii cu ultimele cinci elemente au proprietăți semiconductoare.

Indiul formează cu o serie de metale aliaje ușor fuzibile (cu Sn, Bi, Cd, Pb, sau cu Ga și Zn) și aliaje de lipit (cu Ag și cu Pb și Ag).

11.4.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Indiul metalic, aliajele lui cu o serie de metale, precum și compușii cu arsen și antimoniu, au numeroase întrebuințări. Astfel, indiul de mare puritate (99,999%), precum și aliajele sale cu germaniu și cantități mici de

galiu sau aluminiu, ca și compușii cu arsen și antimoniu, sînt folosiți în tehnica semiconductorilor.

Datorită luciului său puternic și perzistent indiul ca atare, sau depus pe argint, este folosit la fabricarea oglinzilor pentru reflectoare puternice. Indiul, depus electrolitic pe oțel, exercită o acțiune lubrefiantă superioară ungerii cu ulei mineral pentru cuzineții motoarelor de aviație.

Aliajele cu Ga și Zn sau cu Sn, Bi, Cd și Pb au puncte de topire foarte scoborîte (între 13°C și 47°C) și sînt folosite la fabricarea de siguranțe fuzibile în dispozitivele de stingere a incendiilor.

Aliajele indiului cu Ag, Pb, Sn sînt deosebit de importante, deoarece pot servi la lipirea multor metale și a unor aliaje.

Aliajele de aur și platină cu 0,5—5% In se folosesc în tehnica dentară.

11.4.5. COMBINAȚIILE INDIULUI

Chimia indiului este aceea a stării de oxidare In^{III}. În ce privește stările de oxidare inferioare, se pare că există InF_2, dar nu i se cunoaște structura, iar faza stabilă In_2Cl_3 se pare că ar avea structura $In^I_3[In^{III}Cl_6]$.

În stare de oxidare I există compușii In_2O, și halogenurile InCl, InBr și InI.

11.4.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL (HIDRURI)

În ce privește acești compuși, se menționează în literatură că din reacția dintre $InCl_3$ și LiH, în mediu de eter la —30°, se obține compusul $LiInH_4$, de culoare albă. Din soluție eterică de $LiInH_4$ și $InCl_3$ la $t° > 0°$ se depune un produs alb care a fost formulat $(InH_3)_n$.

11.4.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Se cunosc doi compuși In_2O și In_2O_3.

Monoxidul, In_2O se obține prin reducerea In_2O_3 cu hidrogen la 400° și se purifică prin sublimare în vid. Este o substanță cristalină de culoare neagră, diamagnetică. Prin încălzire în aer, se aprinde și trece în In_2O_3.

Oxidul, In_2O_3, cunoscut numai sub o singură formă, care se obține prin încălzirea indiului în aer sau oxigen, ca și prin calcinarea hidroxidului sau a azotatului. La temperatura camerii are o culoare galbenă, iar prin încălzire devine brun roșcat. Este o substanță foarte greu fuzibilă.

Oxidul hidratat, $In_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ sau *hidroxidul* $In(OH)_3$, se obține sub forma unui precipitat *alb gelatinos*, prin adăugarea de hidroxid de amoniu,

hidroxizi alcalini sau baze organice la soluțiile apoase ale sărurilor de indiu. Este ușor solubil în acizi diluați. Spre deosebire de $Al(OH)_3$ nu se dizolvă în hidroxizi alcalini. Prin încălzire pierde apă și trece în In_2O_3.

11.4.5.3. COMPUȘII INDIULUI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compușii cu sulful. Deși în literatură există indicații mai vechi, cu privire la sinteza și unele proprietăți ale compusului In_2S, în cercetările mai noi, în diagrama de fază a sistemului In — S nu apare acest compus, ci numai In_2S_2 și In_2S_3 precum și fazele intermediare ipotetice In_4S_5 și In_3S_4.

Disulfura de diindiu, In_2S_2, se obține fie prin încălzirea unui amestec de indiu și sulf în cantități stoichiometrice, fie a sulfurii In_2S_3 cu indiu metalic, sub forma unei mase roșii, mai închisă la culoare decît In_2S_3.

Este o substanță diamagnetică, iar studiul de raze X a arătat că are o structură analoagă cu Hg_2Cl_2 (*Schubert, Dorre, Gunzel*, 1954).

Trisulfura de diindiu, In_2S_3, se poate obține fie pe cale umedă, fie pe cale uscată. Astfel, prin trecerea unui curent de H_2S printr-o soluție slab acidă a unei sări de In^{III} se obține un precipitat de culoare galbenă, în timp ce prin încălzirea indiului metalic, în vapori de sulf, în vid, se obține o formă roșie. Cercetările ulterioare au arătat că forma galbenă α — In_2S_3 este stabilă la temperatura camerii și are o rețea cubică cu fețe centrate de atomi de sulf, iar atomii de indiu ocupă 70% din golurile octaedrice și 30% din golurile tetraedrice, forma roșie β—In_2S_3 este stabilă la temperatură ridicată și are o rețea de tip spinel.

Compușii cu seleniul. Se cunosc combinațiile In_2Se, In_2Se_2 și In_2Se_3 se obțin prin încălzirea, în tub închis, a In cu Se, în proporții stoichiometrice. În cazul combinației In_2Se pentru a obține un produs unitar, trebuie răcită brusc topitura. Structura In_2Se a fost determinată prin difracție de electroni. In_2Se_3 există în două modificații, α—In_2Se_3, la temperaturi joase (cu atomii de indiu în golurile tetraedrice) și β—In_2Se_3 (atomii de In în golurile octaedrice). Distanțele interatomice în α și β sînt: 2,87 Å pentru In—Se (în β) la 250° și 2,69 Å pentru In—Se (în α) la temperatura obișnuită. Se $\longleftrightarrow$ Se = 4,01 Å în fiecare strat.

Toți acești compuși au o culoare neagră; spre deosebire de celelalte două, care sînt relativ moi, In_2Se_2 este sfărămicioasă. Toate trei prezintă diagrame de raze X caracteristice.

Compușii cu telurul. Se indică existența a trei compuși: In_2Te, InTe și In_2Te_3, de culoare cenușie neagră, care pot fi obținuți prin topirea indiului cu telur, în cantități stoichiometrice. În schimb, din diagrama de echilibru a sistemului In—Te, stabilită pe baza analizei termice (*Klemm* și *Vogel*, 1934) nu rezultă, cu siguranță, existența compusului In_2Te.

Din studiul roentgenografic al compusului InTe s-a dedus analogia acestuia cu compusul Tl_2Se_2, care s-a dovedit că are constituția $Tl^{I}[Tl^{III}Se_2)]$. Deci, foarte probabil InTe sau In_2Tl_2 ar avea structura $In^{I}[In^{III}Te_2]$.

11.4.5.4. COMPUŞI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL ŞI ANTIMONIUL

Azotura de indiu, InN, se obţine prin încălzirea la 600° a combinaţiei $(NH_4)_3[InF_6]$ în curent de amoniac:

$$(NH_4)_3[InF_6] \longrightarrow InN + 6HF + N_2 + 3H_2O$$

Este o substanţă cenuşie cristalină, cu o reţea *tip wurtzită*, care se aseamănă cu GaN.

Fosfura de indiu, InP, se obţine prin încălzirea, în tub închis, a indiului cu fosfor, în raport stoichiometric. Este o substanţă cristalină, cenuşie, cu, aspect metalic. Are o reţea cubică cu feţe centrate, de tip blendă (*Iandelli* 1941).

Arseniura de indiu, InAs, se prepară ca şi fosfura, prin încălzirea indiului cu arsen la 700°, în tub închis, după ce s-a făcut vid. Este o substanţă cristalină, cu acelaş aspect ca şi fosfura, avînd o reţea tip blendă (*Iandelli*, 1941). Are proprietăţi semiconductoare.

Antimoniura de indiu, InSb, se obţine prin topirea indiului cu antimoniu, în raport stoichiometric. Este un compus cu aspect metalic, cu o structură tip blendă ($a = 6{,}452 \pm 0{,}004°$, iar distanţa In—Sb = 2,793 Å) şi proprietăţi semiconductoare.

11.4.5.5. COMPUŞII INDIULUI CU HALOGENII

În literatură se menţionează existenţa compuşilor InX (X = Cl, Br, I) $In^I_3[In^{III}Cl_6]$, InF_2, şi InX_3(X = F, Cl, Br, I), In_4Cl_5 şi In_4Cl_7

Combinaţiile cu fluorul. Compusul InF_2 se obţine, în stare impură, prin încălzirea, în vid înalt, a unui amestec de InF_3 şi In.

Substanţa este diamagnetică, ceea ce a dus la concluzia că trebuie formulată ca In_2F_4.

Trifluorura, InF_3, se obţine, prin încălzirea oxidului In_2O_3 sau a compusului $(NH_4)_3$ InF_6, în curent de fluor. Are un punct de topire foarte ridicat (1170°C). Este o substanţă cristalină incoloră, foarte puţin solubilă în apă, însă uşor solubilă în acizi diluaţi.

Prin evaporarea, pe baie de apă, a soluţiei, obţinute prin dizolvarea oxidului sau hidroxidului de indiu în HF diluat, se separă $InF_3 \cdot 3H_2O$, sub formă de cristale incolore strălucitoare şi puternic birefringente.

Combinaţiile cu clorul. *Monoclorura de indiu*, InCl, se prepară prin încălzirea compusului $In^I(In^{III}Cl_6)$ cu indiu metalic, sub forma unei mase galbene-roşietice. Se pare că există două modificaţii cristaline, care diferă prin culoare; astfel, la temperatura camerii şi la întuneric, este stabilă modificaţia galbenă, care prin încălzire (120—135°) trece în cea roşie, insensibilă la lumină.

Monoclorura este o substanţă diamagnetică, care se topeşte la 225° ± 1°.

Din studiul de difracţie al electronilor a vaporilor de InCl (*Brode*, 1940) s-a determinat distanţa In—Cl = 2,42 ± 0,003 Å.

Monoclorura este delicvescentă și se descompune treptat sub acțiunea apei, căpătînd o colorație cenușie ($InCl_3 + In$). Se păstrează în tub închis (topit la flacără).

Diclorura de indiu, $InCl_2$, sau $In^+(InCl_4)^-$ descrisă în literatură, ca un compus cristalin incolor, (galben în stare topită) diamagnetic, care s-ar obține prin topirea, în vid, a triclorurii cu indiu metalic, se pare că nu există ca un compus distinct.

În schimb, este stabilă faza In_2Cl_3, pentru care s-a propus formularea $In^I_3[In^{III}Cl_6]$. Mai sînt menționate In_4Cl_5 și In_4Cl_7.

Triclorura de indiu, $InCl_3$, se prepară prin încălzirea indiului în curent de clor uscat, într-o aparatură de cuarț. În stare pură se prezintă sub formă de cristale lamelare albe strălucitoare, care sublimă relativ ușor (498°—550°C). În stare cristalină are o structură stratificată, analoagă cu aceea a clorurilor respective de aluminiu și de taliu, în care atomii metalici sînt coordinați octaedric. Este o substanță diamagnetică. La aer devine delicventă; se dizolvă în apă cu degajare mare de căldură.

Combinațiile cu bromul. *Monobromura de indiu*, InBr, se obține fie prin acțiunea vaporilor de brom în exces (într-un curent de CO_2) asupra indiului metalic încălzit ($InBr_3$ rezultată se îndepărtează, datorită volatilității sale), fie din $InBr_3$ și indiu, în exces, la cald și distilînd în vid. Compusul este purificat prin distilare, în vid înalt și păstrat în tub de sticlă Pirex, închis la flacără. Este o substanță cristalină roșie-carmin, care se topește la 220°C. Apa o descompune repede la cald.

Dibromura de indiu, $InBr_2$ sau $In[InBr_4]$ este descrisă în literatură dar existența ei este pusă la îndoială, în urma cercetărilor mai noi.

Tribromura de indiu, $InBr_3$, se prepară prin trecerea unui curent de azot, încărcat cu vapori de brom în exces, peste indiu slab încălzit, într-o aparatură în care robinetele și șlifurile sînt unse cu acid fosforic (pentru a evita impurificarea substanței cu produsele de reacție dintre unsoarea de robinete și brom). În stare pură este o substanță cristalină albă, ușor volatilă; din determinările magnetochimice rezultă că este diamagnetică. Rețeaua tribromurii constă din molecule dimere.

Combinațiile cu iodul. *Monoiodura de indiu*, InI, se obține prin încălzirea iodului cu indiu, în exces, în tubușoare de sticlă Pirex sau de cuarț, închise la flacără, după ce s-a făcut vid. Se mai prepară prin acțiunea indiului, în exces, asupra triiodurii de indiu și distilînd după aceea în vid. Se purifică prin distilare repetată în vid înalt și se păstrează în tubușoare vidate, închise la flacără. Este o substanță solidă, roșie-brună, care se topește la 351° ± 1° și fierbe la 711°—715°.

Din determinările de difracție ale electronilor, s-a determinat distanța $In—I = 2{,}86 \pm 0{,}02$ Å (*Brode*, 1940).

Este mai stabilă decît celelalte monohalogenuri față de apă și acizi; însă în prezența oxigenului are loc următoarea reacție:

$$2InI + 4H_2O + O_2 \longrightarrow 2In(OH)_3 + 2HI$$

Triiodura de indiu, InI_3, se obține prin trecerea unui curent de CO_2 (fără aer) cu vapori de iod peste indiu încălzit. Se poate distila, în vid înalt, fără descompunere.

Este o substanță cristalină galbenă, care se topește la 210° ± 2°. Rețeaua constă din molecule dimere (fig. 11.45).

Este foarte higroscopică și solubilă în apă.

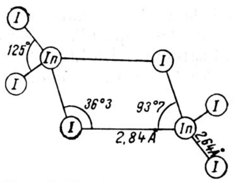


Fig. 11.45. Structura moleculei In_2I_6.

11.4.5.6. SĂRURI ALE OXO-ACIZILOR

Sulfatul de indiu, $In_2(SO_4)_3$ anhidru se obține prin încălzirea sulfatului acid $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7\,H_2O$ la temperaturi între 450–500°.

Sarea acidă se obține prin concentrarea la 50° a unei soluții, care conține peste 30% H_2SO_4. Dacă soluția conține 10–20% H_2SO_4, cristalizează prin evaporare $In_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ (după alți autori cu $9\,H_2O$), care prin încălzire la 100° dă hexahidratul, care începe să se deschidrateze complect la 180°.

Sulfatul de indiu formează alauni cu sulfații de amoniu, de rubidiu și de cesiu.

Se cunoaște și $In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$.

11.4.5.7. COMBINAȚII COMPLEXE

S-au studiat combinațiile complexe pe care le formează halogenurile de In^{III} cu halogenuri alcaline, alcalino-pămîntoase sau alte halogenuri.

Astfel, prin topirea InF_3 cu M^IF (M^I = Li, K, NH_4, Rb) se obțin compuși de forma $M^I_3[InF_6]$.

Sarea de sodiu se obține prin amestecarea soluțiilor fluorurilor respective; sarea de amoniu $(NH_4)_3[InF_6]$ se mai poate obține și în felul următor: soluția, obținută prin dizolvarea $In(OH)_3$ în HF(40%) este evaporată, pînă aproape de uscare, se adaugă puțină apă și apoi o soluție saturată rece de NH_4F. Se concentrează pînă la apariția cristalelor.

Se cunosc și cloro- și bromoindați complecși de tipurile:
$K_3[InCl_6] \cdot 2\,H_2O$, $Rb_3[InCl_6]$, $Cs_3[InCl_6]$; $M^I_2[InCl_5(H_2O)]$, M^I = NH_4, Rb, Cs.
$K_3[InBr_6] \cdot 2\,H_2O$, $M^I_2[InBr_5(H_2O)]$, M^I = NH_4, Rb, Cs, care se obțin prin amestecarea sau concentrarea, la temperatura obișnuită, a soluțiilor apoase ale halogenurilor de indiu și M^IX, în raporturile respective.

Ca și celelalte două metale (Al, Ga) și In^{III} poate forma oxalato-indați complecși, însă de tipul $M^I[In(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot n\,H_2O$ (pentru M^I = Na, $n = 1$, iar pentru M^I = K, NH_4, $n = 2$), prin tratarea unei soluții a unei

sări de In^{III}, cu oxalat alcalin în exces. Şi In^{III} formează chelaţi neutri cu acetilacetonă ($Pt = 186°$) şi 8-hidroxichinolină. Se cunoaşte şi compusul $[InCl_2(bipy)]^+[InCl_4(bipy)]^-$, în care ionii complecşi au o configuraţie octaedrică (*A. J. Carty*, 1969).

11.5. TALIUL

11.5.1. ISTORIC ŞI STARE NATURALĂ

Descoperit spectroscopic de *Crookes* (1861), este un metal dispers 10^{-7} — — 10^{-5}%). Din punct de vedere geochimic este calcofil şi se găseşte în minereurile sulfuroase (pirite, blende, galene). De asemenea însoţeşte metalele alcaline în silicati, alumino-silicaţi şi în zăcămintele sărurilor de potasiu (împreună cu Rb, datorită valorii foarte apropiate ale razelor ionilor M^I). Se cunosc şi unele minerale proprii, care însă sînt foarte rare: *crookesita*, $(Cu, Ag, Tl)_2$. Se lorandita — $(TlAs)S_2$; *vrbaita*-$Tl_2S \cdot 3(As, Sb)_2S_3$; *hutchinsonita*, $(Tl, Ag)_2S \cdot As_2S_3 + PbS \cdot As_2S_3$.

11.5.2. METODE DE OBŢINERE

Principala sursă pentru obţinerea industrială a taliului o constituie produsele secundare dela prelucrarea minereurilor sulfuroase polimetalice (Cu, Pb, Zn), ca de exemplu praful fin, volatil dela prăjirea piritelor sau blendelor, care se depune în sistemele de filtrare sau în camerele dela fabricarea acidului sulfuric. Prin tratarea prafului fin cu H_2SO_4, taliul trece în soluţie ca Tl_2SO_4, împreună cu alte metale; pentru a fi separat, se adaugă HCl, cînd precipită clorura de taliu. Prin tratarea acesteia cu H_2SO_4, taliul este trecut în sulfat solubil, iar din filtrat se separă taliul prin cementare cu zinc sau prin electroliză.

La prelucrarea hidrometalurgică a minereurilor de zinc, taliul trece în soluţie şi prin cementare cu zinc precipită odată cu cadmiul, de care poate fi apoi separat, prin dizolvare în H_2SO_4 şi precipitarea cu acid clorhidric, ca TlCl. După filtrare, clorura de Tl^I este tratată cu H_2SO_4, iar din soluţia sulfurică se separă taliul, prin cementare sau prin electroliză (catod de Al şi anozi de Fe—Si). Astfel se poate obţine taliu de puritate 99,95% (restul de 0,05% sînt urme de Pb). Metalul se topeşte în creuzat de grafit, sub un strat de acid oxalic şi se păstrează apoi sub ulei de parafină sau glicerină.

11.5.3. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

Taliul este un metal greu, alb-argintiu, cu nuanţă cenuşie-albăstrue, mai moale decît plumbul, cu care dealtfel se aseamănă prin proprietăţile fizice. Se cunosc două modificaţii şi anume: Tl—α, cu structură hexagonală aproape compactă, stabilă la temperatura obişnuită, care la 232° trece în Tl—β, cu o structură cubică, cu feţele centrate (cu 4 atomi în celula elementară).

Taliul este diamagnetic şi nu conduce bine căldura şi electricitatea.

Pe baza potenţialului său normal, taliul se găseşte între indiu şi cobalt, în seria tensiunilor electrochimice.

În aer îşi pierde luciul şi se închide la culoare. La 100° se oxidează repede, iar în stare topită arde în oxigen, trecînd în oxid. Apa îl atacă foarte încet, însă în prezenţa oxigenului este corodat, viteza de coroziune depinzînd de concentraţia oxigenului.

Faţă de acizi, taliul se comportă diferit; astfel, pe cînd acizii azotic şi sulfuric îl atacă energic, în special la cald, din contra este destul de rezistent faţă de acidul clorhidric, chiar concentrat.

Spre deosebire de aluminiu, nu este atacat de hidroxizi alcalini. Fluorul atacă taliul, energic, la temperatura obişnuită; cu ceilalţi halogeni reacţionează repede, numai la cald.

Taliul se combină la cald, prin topire, cu sulful, seleniul şi telurul.

Cu o serie de metale formează aliaje, dintre care unele au întrebuinţări în tehnică.

11.5.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Din cauza proprietăţilor sale mecanice puţin favorabile, taliul metalic pur are o mică însemnătate din punct de vedere tehnic şi de aceea este folosit în special ca un adaos pentru aliaje.

Astfel, aliajele de Cu—Tl (cu 2—35% Tl) şi Cu—Pb—Tl se folosesc pentru cuzineţi. Aliajul taliului cu plumbul şi staniul (10% Tl, 20% Sn şi 70% Pb) are o mare rezistenţă faţă de acizii minerali şi este indicat ca material pentru anozi insolubili în unele procese electrolitice. Un aliaj de plumb, staniu, antimoniu cu taliu (72% Pb, 15% Sb, 5% Sn şi 8% Tl), are proprietăţi bune de antifricţiune.

Cu mercurul formează un amalgam (8,5% Tl) care se solidifică la circa —60° şi deci poate fi folosit la umplerea termometrelor.

De asemenea, au găsit întrebuinţări unele combinaţii ale taliului, ca de exemplu carbonatul de taliu în industria sticlelor optice cu un coeficient mare de refracţie, halogenurile ca adaos la halogenurile de argint, în fotografie, iar sulfatul de taliu (I) fiind o substanţă toxică, a fost folosit la combaterea rozătoarelor.

11.5.5. COMBINAȚIILE TALIULUI

Un aspect important al chimiei taliului îl reprezintă existența preferențiată și stabilitatea mare a compușilor în stare de oxidare I, ceeace îl diferențiază de celelalte elemente din grupă.

După cum s-a arătat la începutul acestui capitol, aceasta s-ar datora atomului de taliu, în care electronii 6*s* sînt inerți și ar forma un strat închis, întocmai ca și 1*s* al atomului de heliu. În această stare, electronul 6*p* al atomului de taliu se comportă oarecum ca electronul 2*s* din atomul de litiu sau ca electronul 4*s* din atomul de cupru. Legătura formată în compuși este în general ionică, dar poate fi și covalentă (de exemplu în acetil acetonat).

Chimia Tl(I) se aseamănă cu aceea a metalelor alcaline sau a argintului; raza ionului incolor Tl^+ (1,47Å) este comparabilă cu a Rb^+(1,47), K(1,33) și a Ag^+(1,26).

Unele săruri ale Tl(I) ca hidroxidul, carbonatul, fosfatul, cloratul, percloratul, cianura sînt solubile în apă, altele (azotatul, sulfatul, acetatul) sînt mai puțin solubile decît sărurile alcaline respective.

Săruri ca azotatul, cloratul, percloratul, alaunul sînt izomorfe cu sărurile respective de potasiu. Pe cînd fluorura este foarte solubilă în apă, celelalte sînt foarte puțin solubile, întocmai ca și halogenurile de argint (acestea sînt mai greu solubile decît halogenurile respective de Tl(I). Clorura de taliu este fotosensibilă ca și AgCl; spre deosebire de aceasta este insolubilă în amoniac.

Ca și compușii respectivi de argint, sulfura și cromatul de taliu sînt insolubile în apă.

Compușii taliului în stare de oxidare (III) sînt mai puțin stabili, hidrolizează în apă, soluția prezentînd un caracter acid.

11.5.5.1. COMPUȘII CU HIDROGENUL (HIDRURI)

În ce privește existența unei hidruri de taliu, indicațiile sînt contradictorii; după datele mai noi, se pare că există numai hidruro-talatul de litiu, $LiTlH_4$ și polimerii $(TlH_3)_n$ și $(TlH)_n$.

Astfel, din reacția între $TlCl_3$ și LiH, în soluție eterică la —15°, se formează $LiTlH_4$. Prin ridicarea temperaturii la 0°, rezultă LiH și $(TlH_3)_n$, care trece repede în $(TlH)_n$,

11.5.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Se cunosc doi oxizi și anume Tl_2O și Tl_2O_3. Indicații mai vechi cu privire la existența altor oxizi s-au dovedit a fi eronate.

Oxidul Tl_2O, se obține prin deshidratarea hidroxidului (TlOH), în vid înalt, la cald, sub forma unui produs cristalin, de culoare neagră, foarte higroscopic. Prin încălzire la 300°, în vid înalt, sublimează. În apă se dizolvă, soluția avînd o reacție puternic bazică, datorită formării hidroxidului.

Oxidul, Tl_2O_3, rezultă (impurificat cu Tl_2O) la încălzirea taliului în aer sau oxigen, ca și prin descompunerea termică a azotatului. Se prepară prin

trecerea unui curent de clor printr-o soluție (răcită cu ghiață) a unei săr de Tl^{I}, care conține hidroxid de potasiu. După spălarea prin decantare a precipitatului format și uscare în exicator de vid, pe acid sulfuric, se obține Tl_2O_3 aproape anhidru.

Se mai poate prepara din dizolvarea taliului metalic în HBr anhidru, în prezență de brom, întîi la rece și apoi pe baie de apă. După îndepărtarea excesului de brom și diluare cu apă, se adaogă amoniac, în exces, cînd se obține un precipitat brun închis, care după spălare cu apă, prin decantare, este transformat prin fierbere în apă, în Tl_2O_3 cristalin.

Oxidul preparat pe cale umedă este — în mod obișnuit — o pulbere microcristalină de culoare brună, mai rar neagră. Prin topire, în atmosferă de oxigen sub presiune, trece în cristale aciculare negre. Are o structură cubic centrată, tip Mn_2O_3. Muchia cubului are valoarea de $10,57 \pm 0,03$Å.

Oxidul perfect uscat nu se descompune la 600°; între 800° și 1000° se descompune repede trecînd în Tl_2O. Prin încălzirea oxidului incomplect deshidratat, se constată că odată cu apa, la 90°, începe să piardă și oxigen, astfel încît produsul final al deshidratării corespunde la formula $Tl_2O_{2.81}$.

Tl_2O_3 este insolubil în apă și nu suferă nici o transformare, chiar la fierbere.

Se dizolvă în acizi minerali, ceva mai greu în acid sulfuric; față de hidroxizi este stabil.

Prin încălzire în curent de hidrogen este redus pînă la metal.

Hidroxizii de taliu. Există numai un singur hidroxid, TlOH. După datele mai vechi din literatură, se considera că mai există compușii $Tl_2O_3 \cdot H_2O$ sau TlO(OH) și $Tl_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, sau $Tl(OH)_3$. Studiile roentgenografice (*Hüttig*, 1930; *Milligan*, 1937) au arătat că aceștia au aceiași rețea cristalină ca Tl_2O_3, deci nu conțin apă legată chimic.

Hidroxidul Tl(I), TlOH rezultă prin dizolvarea oxidului Tl_2O în apă, prin hidroliza etilatului de taliu, la rece (în raportul 1 *Mol* $TlOC_2H_5$: 4 *Mol* H_2O) și prin tratarea unei soluții de Tl_2SO_4 cu cantitatea stoichiometrică necesară de $Ba(OH)_2$, și concentrarea în vid, a soluției filtrate:

$$Tl_2O + H_2O \rightleftharpoons 2\,TlOH$$

$$TlOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons TlOH + C_2H_5OH$$

$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2\,TlOH$$

Hidroxidul de Tl(I) este o substanță cristalină galbenă; se dizolvă ușor în apă, dînd soluții puternic bazice (mai slab decît KOH) care absorb CO_2 din aer și atacă sticla.

11.5.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Combinațiile cu sulful. Se cunosc compușii Tl_2S și Tl_2S_3.

Monosulfura de taliu, Tl_2S se obține prin precipitarea unei soluții de Tl_2SO_4 cu sulfură de amoniu, prin trecerea unui curent de H_2S printr-o soluție slab acidă a unei săr de Tl(I) sau prin reducerea sulfatului cu H_2 la

cald. Este o substanță neagră, cu o structură stratificată (tip anti-CdI_2 care se topește la 433°. Este insolubilă în sulfură de amoniu și hidroxizi alcalini, dar se dizolvă în acizi minerali.

Trisulfura de ditaliu, Tl_2S_3, se obține prin topirea taliului metalic cu sulf și îndepărtînd, prin distilare, excesul de sulf; este o pulbere amorfă de culoare neagră.

Compușii cu seleniu și telur. Nu există decît Tl_2Se și Tl_2Te, deși unele date mai vechi indică și alți compuși cu seleniu.

Seleniura de taliu, Tl_2Se, se obține prin topirea componenților, fie prin acțiunea hidrogenului seleniat asupra unei sări de Tl (I). Se prezintă sub formă de ace cenușii.

Telurura de taliu, Tl_2Te, se prepară prin topirea componenților sau prin acțiunea hidrogenului telurat asupra unei sări de Tl(I). Este o substanță cu aspectul galenei.

11.5.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL

Se cunosc azotura, Tl_3N și azida de taliu TlN_3.

Azotura de taliu, Tl_3N, se obține prin adăugirea unei cantități corespunzătoare de amidură de potasiu în amoniac lichid, la o soluție de azotat de Tl(I) în amoniac lichid:

$$3TlNO_3 + 3KNH_2 \longrightarrow Tl_3N + 3KNO_3 + 2NH_3$$

Este o substanță solidă neagră, instabilă, care explodează la lovire, sau dacă vine în contact cu apa sau acizi diluați.

Azida de taliu, TlN_3, se prepară prin tratarea unei soluții de $TlNO_3$ cu o soluție de acid hidrazoic sau prin precipitarea unei soluții de Tl_2SO_4 cu o soluție concentrată de KN_3, slab acidulată cu HN_3.

Substanța, recristalizată din apă fierbinte, se prezintă sub formă de cristale lamelare sau aciculare, transparente, strălucitoare, de culoare gălbuie, care topesc, prin încălzire lentă în vid, la 330°.

Nu este higroscopică și nici volatilă, însă prin încălzire în vid, sublimează la 340°, la 370° cedează treptat azot, iar la 430° explodează. Azida este insolubilă în apă rece (0,3% la 16°) însă se dizolvă ușor în apă caldă.

11.5.5.5. COMPUȘI CU HALOGENII

Se cunosc halogenuri de forma TlX (X = F, Cl, Br, I) și TlX_3 (X = F, Cl, Br,) și $Tl^{I}(Tl^{III}X_4)$. În ce privește compusul TlI_3, este o poliiodură. $Tl^{I}(I_3)$.

Combinațiile cu fluorul. *Monofluorura de taliu*, TlF. Deoarece taliul metalic este foarte greu atacat de o soluție apoasă de acid fluorhidric, monofluorura se prepară din reacțiile între combinații ale Tl^{I} și o soluție apoasă de HF.

Astfel, după dizolvarea taliului metalic în H_2SO_4 şi îndepărtarea impurităţilor cu H_2S şi NH_3, se precipită taliul ca TlI. Aceasta este dizolvată în HNO_3 şi se precipită apoi ca Tl_2S, care este dizolvată în HF pur, iar prin evaporare se obţine TlF. Monofluorura se prezintă sub formă de cristale incolore, strălucioare, care se topesc la 327°. Determinările structurale au condus la o reţea tip NaCl deformată, (reţea cu feţe centrate, rombic deformată). Distanţa cea mai scurtă $Tl^+—F^-$ este de 2,59 Å (Suma razelor ionice este de 2,82 Å). Spre deosebire de celelalte halogenuri Tl*X*, fluorura este solubilă în apă (3,06 Mol/100 g H_2O la 0°).

Soluţia apoasă concentrată are o reacţie puternic bazică, din cauza hidrolizei.

Trifluorura de taliu, TlF_3, se prepară prin acţiunea fluorului asupra oxidului Tl_2O_3, folosind o aparatură din cuarţ. Reacţia, începută la temperatura camerii, are loc complect la 300°. Din cauza faptului că se descompune uşor în prezenţa umidităţii, trifluorura se păstrează în fiole închise, în atmosferă de fluor. Este o substanţă albă, care se topeşte la 550° ± 20. Apa o descompune, rezultînd o soluţie cu reacţie puternic acidă.

Combinaţiile cu clorul. *Monoclorura de taliu*, TlCl, se obţine, de obicei, prin precipitarea soluţiilor sărurilor de Tl(I) cu HCl. Astfel, monoclorura spectroscopic pură poate fi preparată prin precipitarea sulfatului sau percloratului de taliu cu HCl pur, şi recristalizarea repetată a precipitatului obţinut. Produsul este uscat cîteva ore în etuvă la 110° — 120°, sau în vid, pe P_2O_5, la 110°.

Prin tratarea cu HCl a Tl_2CO_3 purificat, prin cristalizare fracţionată şi recristalizarea clorurii rezultate, se obţine un produs care mai conţine numai 0,001% Pb.

Monoclorura de taliu cristalizează într-o reţea tip CsCl, cu $a = 3,834 \pm \pm 0,0004$ Å.

Monoclorura se topeşte la 430°C şi fierbe la 806°; este diamagnetică.

Monoclorura de taliu este puţin sensibilă la lumină. Este greu solubilă în H_2O ($2,4 \cdot 10^{-2}$ moli/100 moli H_2O la 20°) şi insolubilă în alcool etilic, metilic şi acetonă.

Triclorura de taliu, $TlCl_3$, se obţine prin acţiunea clorului asupra Tl_2O_3 sau prin deshidratarea hidratului $TlCl_3 \cdot 4\ H_2O$ (care se obţine prin trecerea unui curent de clor printr-o suspensie de TlCl în apă la cald şi evaporare pe baie de apă. Se mai prepară şi astfel: $Tl \xrightarrow{ClNO} TlCl_3 \cdot NOCl \xrightarrow{t^\circ} TlCl_3$. În ce priveşte structura sării solide se aseamănă cu $AlCl_3$ şi $InCl_3$. Este o substanţă cristalină incoloră, higroscopică, care la 40° se descompune cu cedare de clor şi trece în TlCl.

Combinaţiile cu bromul. *Monobromura de taliu*, TiBr, se obţine prin tratarea soluţiilor apoase de $TlClO_4$ sau Tl_2SO_4 cu HBr, spălarea cu apă a precipitatului de TlBr şi uscarea la 120° sau în exicator de vid pe KOH. Se prezintă sub forma unei pulberi cristaline galbene verzui, care se topeşte la 456° şi fierbe la 815°C.

Are o structură tip CsCl, cu $a = 3,978$ Å. Monobromura este greu solubilă în apă ($3.2 \cdot 10^{-4}$ moli/100 moli H_2O la 25°).

Tribromura de taliu, $TlBr_3$, nu a putut fi obţinută. S-a obţinut însă $TlBr_3 \cdot 4\ H_2O$ prin tratarea cu brom a unei suspensii de TlBr în apă, la 30°—40°, pînă la dizolvare completă, concentrare şi cristalizare prin răcire. Se prezintă sub formă de cristale aciculare gălbui, care în vid, la temperatura obişnuită, sau în aer, la 30° pierd apă şi brom trecînd în $Tl^I[Tl^{III}-Br_4]$.

Combinaţiile cu iodul. *Monoiodura de taliu*, TlI, se prepară în stare pură prin precipitarea unei soluţii de perclorat de taliu pur cu HI pur şi recristalizarea precipitatului din apă. Se mai poate obţine şi din Tl_2SO_4 prin precipitare cu KI, şi uscare la etuvă la 110°, după spălare repetată cu apă, prin decantare.

Monoiodura de taliu există în două modificaţii, care diferă prin culoare şi forma cristalină.

La temperatura camerii este stabilă modificaţia rombică de culoare galbenă, iar peste 170°, modificaţia cubică, de culoare roşie. Transformarea este enantiotropă, însă trecerea din forma galbenă în cea roşie are loc mult mai uşor decît fenomenul invers.

În ce priveşte modificaţia galbenă, aceasta are o structură stratificată; celula elementară are următoarele constante

$$a = 5{,}24 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad b = 45{,}7 \pm 0{,}02\ \text{Å}\quad c = 12{,}92 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

Modificaţia roşie, stabilă la temperatură mai ridicată, are o structură tip CsCl, celula elementară are $a = 4{,}198 \pm 0{,}002$ Å. Monoiodura se topeşte la 440° şi fierbe la 824°.

Monoiodura este greu solubilă în apă şi insolubilă în alcool metilic, etilic şi acetonă.

Triiodura, TlI_3, se obţine prin tratarea monoiodurii de taliu cu o soluţie alcoolică de iod sau prin acţiunea iodurii de potasiu asupra unei soluţii de $Tl_2(SO_4)_3$, sub forma unor cristale strălucitoare negre. Faptul că acest compus este izomorf cu RbI_3 şi CsI_3 şi că prin acţiunea apei, alcoolului, eterului sau tetraclorurii de carbon, cedează iod, pledează mai degrabă pentru o triiodură $Tl^I(I_3)$ decît pentru o triiodură a Tl(III) *(A.C. Hazell*, 1963*)*.
Culoarea neagră a produsului este, deasemenea, compatibilă cu formarea unei poliioduri, iar conductibilitatea electrică în solvenţi organici arată că se comportă ca un electrolit binar.

11.5.5.6. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Carbonatul de taliu, Tl_2CO_3, se obţine prin adăugare de alcool, la o soluţie apoasă de hidroxid de taliu, prin care s-a trecut un curent de CO_2. Se prezintă sub formă de cristale aciculare, care se topesc la 272°. Carbonatul de taliu este solubil în apă şi soluţia are o reacţie bazică din cauza hidrolizei.

Sulfatul de taliu, Tl_2SO_4, cristalizează prin concentrarea soluţiei, obţinută prin dizolvarea metalului, hidroxidului sau carbonatului de taliu, în acid sulfuric diluat. Se prezintă sub formă de prizme rombice, incolore, care topesc la 632°. Sulfatul de taliu este izomorf cu sulfaţii de potasiu, rubidiu şi cesiu. Cu sulfatul de aluminiu formează alaunul $Tl\,Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Sulfatul de taliu (III), $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7\ H_2O$ se separă sub formă de cristale incolore, prin concentrarea soluției, obținută prin dizolvarea oxidului Tl_2O_3 în H_2SO_4 diluat.

Azotatul de taliu, $TlNO_3$, se prepară prin dizolvarea metalului sau carbonatului în acid azotic diluat, evaporarea soluției la uscare și recristalizare repetată. Se mai poate obține din reacția de dublu schimb între Tl_2SO_4 și azotat de bariu și recristalizare repetată. Se cunosc trei modificații polimorfe, cu două puncte de transformare enantiotropă.

Din soluția apoasă cristalizează prizme rombice incolore; la aproximativ 75° modificația rombică trece într-una hexagonală, care la circa 142° trece într-o modificație cubică. Rețeaua acestei modificații se aseamănă mult cu modificațiile cubice, de temperatură ridicată, ale azotaților de NH_4, Rb și Cs. Azotatul de taliu se topește la 206°. Este solubil în apă și acetonă, dar insolubil în alcool etilic absolut.

Azotatul de taliu (III), $Tl(NO_3)_3 \cdot 3\ H_2O$, se separă prin concentrarea soluției, obținute prin acțiunea acidului azotic asupra Tl_2O_3 (preparat pe cale umedă, prin precipitarea unei soluții de $TlCl_3$ cu amoniac). Se prezintă sub formă de cristale romboedrice incolore, strălucitoare și delicvescente.

Se cunosc și oxosăruri de tipul: $TlXO_3$, $Tl(XO_3)_3 \cdot nH_2O$, $TlClO_4$, $Tl(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ în care $X = Cl$, Br, I.

În seria compușilor $TlXO_3$, solubilitatea scade de la clorat la iodat; datorită acestei proprietăți, bromatul și iodatul pot fi obținute direct prin precipitarea unei soluții de $TlNO_3$ cu bromat sau iodat de potasiu. Cloratul de taliu (I) se prepară prin neutralizarea unei soluții de TlOH cu $HClO_3$, recristalizînd produsul obținut, sau concentrînd filtratul rezultat de la tratarea unor soluții echivalente de Tl_2SO_4 și $Ba(ClO_3)_2$.

Sînt substanțe cristaline, albe, stabile la aer. La încălzire (140°—150°), $TlClO_3$ și $TlBrO_3$ explodează, pe cînd $TlIO_3$ este mai stabil la această temperatură.

Compușii respectivi ai Tl (III): $Tl(ClO_3)_3 \cdot 4H_2O$, $Tl(BrO_3)_3 . 3\ H_2O$ și $Tl(IO_3)_3 \cdot 12\ H_2O$ se obțin prin tratarea Tl_2O_3, proaspăt preparat, cu soluții apoase ale acizilor respectivi și concentrare ulterioară în exicator de vid, pe H_2SO_4.

Se mai cunoaște și $Tl(IO_3)_3 \cdot 2\ H_2O$ care se separă din filtratul obținut din reacția dintre o soluție de $TlCl_3$ și cantitatea calculată de $AgIO_3$. Cloratul și bromatul sînt higroscopici.

Percloratul de taliu, $TlClO_4$, se prepară prin dizolvarea taliului metalic sau a carbonatului de taliu într-o soluție de $HClO_4$ și evaporarea soluției cînd se separă cristale incolore, transparente și strălucitoare. Forma rombică, stabilă la temperatură obișnuită, trece enantiotrop la 266° într-o formă cubică. Aceasta are o rețea ionică, tip NaCl, constînd din ioni metalici și grupe tetraedrice ClO_4, cu clor ca atom central.

Percloratul de Tl (III), $Tl(ClO_4)_3 \cdot 6\ H_2O$, se prepară prin concentrarea la 30—40°, în vid, a filtratului rezultat de la tratarea unei soluții de $TlCl_3 \cdot 4\ H_2O$, în acid percloric, cu cantitatea calculată de $AgClO_4$; se separă, la răcire, cristale mici, albe, foarte higroscopice.

11.5.5.7. COMBINAŢII COMPLEXE

Deşi taliul are o tendinţă mică de a forma combinaţii complexe, totuşi se cunosc astfel de compuşi din diferite clase.

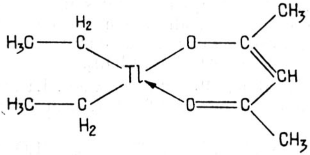
Halogeno-complecşi

Astfel se cunosc săruri de la TlX_4^-(X = Cl, Br, I) cu diferiţi cationi mari, monovalenţi, precum şi de la anionii: $[TlCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[TlCl_6]^{3-}$, $[TlBr_6]^{3-}$ şi $[Tl_2Cl_9]^{3-}$. (*R. A. Walton*, 1971). Acest ion binuclear $[Tl_2Cl_9]^{3-}$ are o structură, în care sînt uniţi doi octaedri, avînd o faţă comună (11.46).

Oxalato-complecşi. Din această categorie fac parte compuşii: $H[Tl(C_2O_4)_2]3H_2O$, $NH_4[Tl(C_2O_4)_2]\cdot H_2O$, $K[Tl(C_2O_4)_2]\cdot 3H_2O$ şi $(NH_4)_3[Tl(C_2O_4)_3]$.

În afară de aceşti compuşi, în care taliul este conţinut în anionii complecşi, se cunosc alţii, în care taliul coordinează o serie de amine, ca piridină, etilendiamină, tiouree, fenantrolină: $TlPy_3Cl_3$, $[Tlen_3]Cl_3\cdot 3H_2O$, $[Tlen_3]Br_3\cdot 3H_2O$, $[Tlen_2)]Cl_3\cdot H_2O$, $[Tlen_2]Br_3$, $[Tl(tio)_4]ClO_4$, $[Tl(phen)]$ X(X = NO_3, ClO_4).

Ca şi celelalte elemente din această grupă, şi taliul formează *chelaţi neutri* cu β-*dicetone (acetilacetonă, (propionilacetonă, benzoilacetonă, metilbenzoilacetonă)* şi 8-*hidroxichinolină*. În stare de oxidare (III), mai formează şi un dietilacetilacetonat, prin tratarea dietiletoxidului de taliu $(C_2H_5)_2TlOC_2H_5$ cu acetilacetonă în eter de petrol:



Se cunoaşte şi TlC_5H_5 (polimer), folosit ca agent pentru sinteza altor compuşi metalociclopentadienilici.

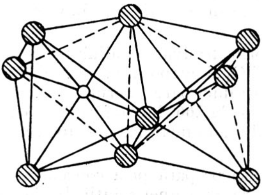


Fig. 11.46. Structura ionului binuclear $Tl_2Cl_9^{3-}$ (cercurile mici goale reprezintă atomii de Tl, iar cele mari haşurate atomii de clor)

12

GRUPA III B
(Sc, Y, La, Ac, LANTANIDE, ACTINIDE)

Grupa III B a sistemului periodic cuprinde elementele scandiu, itriu, lantan, actiniu, lantanide și actinide. Elementele scandiu, itriu, lantan și actiniu, primii membri ai celor patru serii de metale tranziționale, prezintă o mare asemănare în comportarea lor generală, determinată de aceeași structură electronică exterioară. Pe lîngă aceasta lantanul respectiv actiniul se aseamănă prin proprietățile lor fizice și chimice generale cu lantanidele respectiv actinidele. Datorită acestui faot, cele două elemente sînt incluse în tratarea elementelor tranziționale de tip *f*, deși din punct de vedere al structurii lor electronice, lantanul nu este un lantanid iar actiniul nu este un actinid.

Prin raza lui atomică și ionică, itriul ($Z = 39$) se situează între holmiu și erbiu, ceea ce explică pe de o parte prezența lui în natură împreună cu lantanidele, iar pe de altă parte asemănarea mare observată între compușii acestui element și aceia ai lantanidelor grele, în special în ceea ce privește proprietățile determinate de mărimea și sarcina ionului (sau de raportul acestora).

Pentru primul element al grupei, scandiul, cu rază ionică (0,68 Å) mai mică decît a ionilor tripozitivi ai lantanidelor, nu se observă o asemănare în comportarea lui generală cu lantanidele.

În cele ce urmează vor fi tratate în primul rînd aspectele generale ale chimiei elementelor scandiu, itriu și lantan după care vor fi tratate elementele lantanide și actinide.

12.1. SCANDIU, ITRIU, LANTAN

12.1.1. STARE NATURALĂ

Abundența relativă a acestor elemente scade de la scandiu la lantan. Scandiul se găsește în natură sub formă de oxizi, silicați și fosfați, dintre care *thortveitita*, $Sc_2Si_2O_7$, cu un conținut în oxid de scandiu, Sc_2O_3, care variază

de la 35 la 42%, reprezintă mineralul cel mai bogat. În cantități mici scandiul apare și în alte minereuri.

Datorită asemănării volumului lui ionic cu acela al lantanidelor grele, itriul apare în natură în general împreună cu aceste elemente. Dintre mineralele conținînd itriu pot fi menționate *gadolinita*, un ortosilicat bazic, cu un conținut în oxid de itriu, Y_2O_3, care variază de la 20 la 40%, *samarskita*, YX_2O_6 (în care itriul poate fi înlocuit cu lantanide, uraniu, calciu), *fergusonita* $Y(Nb, Ta, Ti)O_4$ (cu un conținut de itriu pînă la 40%).

Lantanul apare în natură numai împreună cu lantanidele ușoare. Nu se cunoaște nici un mineral în care lantanul să fie element principal. Din această cauză sursele pentru obținerea acestui element sînt acelea ale lantanidelor din grupa ceritică anume: *monazita*, *bastnaesita* și *cerita*.

12.1.2.. SEPARAREA ȘI OBȚINEREA ELEMENTELOR ÎN STARE METALICĂ

Detalii privind diversele etape ale separării acestor elemente din mineralele lor vor fi descrise la capitolul „Lantanide". Datorită acestui fapt, în cele ce urmează vor fi prezentate numai condițiile separării finale a elementelor scandiu, itriu și lantan.

În general, tehnicile folosite în separarea acestor elemente sînt cele comune și anume schimbătorii de ioni și extracția cu solvenți. Prin metoda schimbătorilor de ioni, elementele scandiu, itriu și lantan pot fi relativ ușor obținute în stare de mare puritate (99,9%). Într-un astfel de proces de separare, itriul și scandiul vor însoți lantanidele grele iar lantanul, lantanidele ușoare. Din fracțiunea lantanidelor grele, scandiul este eluat primul, poziția itriului variind în funcție de natura elementului folosit. Dintr-o soluție conținînd lantanide ușoare lantanul este ultimul element eluat.

În stare metalică scandiul, itriul și lantanul pot fi obținute prin aceleași metode ca și lantanidele, anume reducerea trifluorurilor cu calciu metalic sau electroliza clorurilor în stare topită (de obiceiu în amestec cu clorură de potasiu și fluorură de calciu). Metalele astfel obținute se rafinează apoi prin distilare la 1700°C și 10^{-7} mm Hg.

12.1.3. PROPRIETĂȚI

Fiind primii membri ai celor trei serii de elemente tranziționale, scandiul, itriul și lantanul se caracterizează printr-o structură electronică a stratului exterior de tipul $(n-1)d^1ns^2$ și anume [Ar] $3d^14s^2$, [Kr]$4d^15s^2$ respectiv [Xe] $5d^16s^2$. Această structură electronică explică trivalența elementelor respective.

Speciile ionice M^{3+}, se caracterizează printr-o configuraţie electronică exterioară de tip gaz rar, ceea ce explică faptul că trivalenţa reprezintă singura stare de oxidare stabilă pentru aceste elemente.

Din acest punct de vedere, ionii tripozitivi ai scandiului, itriului şi lantanului se aseamănă cu ionii dipozitivi ai metalelor alcalino-pămîntoase şi se deosebesc de ionii tripozitivi ai elementelor din grupa III A.

Acest lucru explică faptul că elementele scandiu, itriu şi lantan, se aseamănă, din unele puncte de vedere mai mult cu metalele alcalino-pămîntoase decît cu elementele galiu, indiu, taliu.

Tabelul 12.1

Unele proprietăţi fizice ale elementelor scandiu, itriu şi lantan

	αSc	βSc	Y	αLa	βLa	δLa
Nr. atomic	21		39	57		
Masă atomică	44,96		88,92	138,92		
Configuraţie electronică	$[Ar]3d^14s^2$		$[Kr]4d^15s^2$	$[Xe]5d^16s^2$		
Reţea cristalină	h.comp.	cfc	h.comp.	hex.	cfc	cci
Raza metalică, (A°) (Nr. c = 12)	1,641	1,605	1,801	1,877	1,875	1,90
Densitatea, g/cm³	2,985	3,19	4,472	6,162	6,19	5,97
Electronegativitatea		1,27	1,20			1,17
Punct de topire, (°C)	1538 ± 20		1552 ± 15		920	
Punct de fierbere, (°C)	2900		2630		3470	
Potenţial de ionizare: I	6,54 eV		6,83 eV			5,61 eV
II	12,80 eV		12,23 eV			11,43 eV
III	24,75 eV		20,5 eV			19,17 eV

Principalele proprietăţi fizice ale acestor elemente sînt indicate în tabelul 12.1. După cum rezultă şi din datele cuprinse în acest tabel, scandiul şi lantanul prezintă mai multe modificaţii cristaline. Merită să fie menţionat faptul că pentru scandiu şi itriu nu se cunoaşte nici un izotop radioactiv natural. Pentru lantan s-a stabilit prezenţa în natură cu o abundenţă de 0,09% a unui izotop natural ^{138}La (cu viaţa medie de $1,1 \cdot 10^{11}$ ani) care se descompune prin emisie de pozitroni.

Din punct de vedere chimic scandiul, itriul şi lantanul pot fi caracterizate ca elemente foarte reactive, fiind întrecute numai de metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase. Activitatea chimică creşte de la scandiu la lantan.

Se combină relativ uşor cu o serie de nemetale ca oxigen, azot, fosfor, halogeni etc., în condiţii care variază în funcţie de natura nemetalului. De exemplu reacţia cu halogenii are loc încet chiar la temperatura camerei. Reacţionează deasemenea cu dioxidul de carbon, acizi diluaţi şi apa.

Scandiul nu reacţionează cu apa, dar lantanul descompune încet apa chiar în condiţii normale:

$$2La + 6H_2O = 2La(OH)_3 + 3H_2$$

Cu nemetale puţin active formează compuşi cu caracter metalic caracterizaţi prin puncte de topire înalte ca boruri, carburi, siliciuri.

12.1.4. COMBINAȚII

Scadiul, itriul și lantanul formează un număr relativ mare de combinații. Datorită electropozitivității lor mari, combinațiile acestor elemente se caracterizează printr-un pronunțat caracter ionic. Unele dintre acestea cum sînt azotații, sulfații și halogenurile (cu excepția fluorurilor) sînt solubile în apă: hidroxizii, carbonații, fosfații, fluorurile, fluorosilicații etc., sînt greu solubile. Din soluție apoasă majoritatea sărurilor se separă sub formă de cristalohidrați, cu număr variabil de molecule de apă. În soluție apoasă ionii acestor elemente există sub formă de specii polimere, care se formează prin intermediul punților hidroxil. Gradul de polimerizare descrește cu numărul atomic.

Cu excepția cazurilor în care anionul este colorat, combinațiile acestor elemente sînt incolore.

Compuși cu hidrogenul. Dintre hidrurile acestor elemente au fost puse în evidența *di-* și *tri*hidrura de itriu, YH_2 respectiv YH_3, ca și trihidrura de lantan, LaH_3. Datele referitoare la sistemul scandiu-hidrogen sînt limitate.

Compuși cu oxigenul. Oxizii acestor elemente, M_2O_3, se pot obține prin metode generale ca: sinteza din elemente sau descompunerea termică a unor combinații (hidroxizi, carbonați, oxalați, azotați etc.). Sînt substanțe cristaline, albe, cu puncte de topire înalte și călduri de formare mari, cum indică și datele din tabelul 12.2 (pentru comparare este inclusă și căldura de formare a oxidului de aluminiu).

Din punct de vedere structural oxizii acestor elemente aparțin la două tipuri diferite și anume: oxizii de scandiu și itriu, Sc_2O_3 respectiv Y_2O_3, prezintă o structură cubică (de tip Tl_2O_3) în care metalul este hexacoordinat, în timp ce oxidul de lantan, La_2O_3, dimorf, prezintă o modificație stabilă la temperatură joasă cu structură de tip A—Ln_2O_3 (v. oxizii lantanidelor) în care metalul este heptacoordinat și o modificație stabilă la temperatură ridicată cu structură de tip C—Ln_2O_3 în care lantanul devine hexacoordinat.

Hidroxizii acestor elemente se obțin, sub forma unor produși gelatinoși, prin acțiunea amoniacului sau a unui hidroxid alcalin asupra soluțiilor sărurilor respective.

Bazicitatea acestora crește de la hidroxidul de scandiu la hidroxidul de lantan. Astfel hidroxidul de scandiu are caracter amfoter; din soluție concentrată de hidroxid de sodiu se poate separa hexahidroxo-scandiatul $Na_3[Sc(OH)_6] \cdot 2\ H_2O$. Prin această comportare hidroxidul de scandiu se aseamănă cu hidroxizii de aluminiu și galiu.

Tabelul 12.2

Căldurile de formare ale oxizilor M_2O_3

Oxid	ΔH 298, kymol
Sc_2O_3	1715
Y_2O_3	1841
La_2O_3	1902
Al_2O_3	1670

Hidroxidul de lantan este o bază puternică, absoarbe dioxidul de carbon din aer, pune în libertate amoniacul din sărurile de amoniu. Hidroxidul de itriu are o comportare intermediară între aceea a hidroxidului de scandiu și de lantan. Datorită acestui fapt, sărurile de scandiu

sînt mai ușor descompuse hidrolitic și prezintă o stabilitate termică mai redusă decît acelea ale lantanului.

Halogenuri. Au fost obținute toate halogenurile celor trei elemente de forma MX_3, unde M = Sc, Y, La, iar X = F, Cl, Br, I.

Metodele de obținere ale acestor halogenuri sînt cele în general folosite pentru astfel de combinații și anume acțiunea hidracizilor asupra oxizilor sau hidroxizilor metalelor respective. Din soluție apoasă se separă sub formă de cristalohidrați, de exemplu $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ $YBr_3 \cdot 9H_2O$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, $LaBr_3 \cdot 7H_2O$ etc.

Ca și în cazul compușilor analogi ai lantanidelor, deshidratarea cristalohidraților în scopul obținerii halogenurilor anhidre, nu este indicată, deoarece pe această cale se obțin și săruri bazice.

Datorită acestui fapt în stare anhidră, halogenurile acestor elemente se pot obține prin sinteză directă, sau în cazul clorurilor, prin încălzirea oxidului respectiv cu cărbne în curent de clor:

$$M_2O_3 + 2C + 3Cl_2 \longrightarrow 2MCl_3 + CO_2 + CO$$

Trifluorurile elementelor scandiu, itriu și lantan sînt substanțe greu solubile în apă, caracterizate prin puncte de topire relativ înalte (1450—1550°C). Celelalte halogenuri sînt substanțe foarte higroscopice, ușor solubile în apă, care se topesc la temperaturi relativ mai joase (800—900°C).

Pentru lantan este semnalată și o diiodură, LaI_2, care probabil ar fi mai corect formulată ca $La^{3+}(I^-)_2(e^-)$, deși susceptibilitatea magnetică pare să indice prezența unei specii reduse $[Xe]5d^1$.

Dintre halogeno-complecșii acestor elemente, fluoroderivații sînt cei mai stabili.

Astfel trifluorura de scandiu formează în soluție fluorocomplecși, dintre care sînt semnalați $M_3^I[ScF_6]$, $M_2^I[ScF_5]$ și $M^I[ScF_4]$. Compușii analogi ai itriului $Cs_3[YF_6]$, $Rb_3[YF_6]$ se obțin numai prin topirea trifluorurii de itriu cu fluorurile celor mai active elemente (cesiu, rubidiu și potasiu).

Ceilalți halogenocomplecși sînt mai puțin stabili.

Săruri ale oxoacizilor. Pe lîngă combinațiile deja menționate au fost deasemenea obținute și caracterizate săruri ale acestor elemente cu oxoacizi. Dintre acestea pot fi menționate în primul rînd carbonații, azotații, sulfații și oxalații.

Carbonații de itriu și *lantan* se pot obține prin hidroliza tricloracetaților:

$$2M(C_2Cl_3O_2)_3 + 3H_2O \longrightarrow M_2(CO_3)_3 + 6\,CHCl_3 + 3CO_2$$

Carbonatul normal de scandiu nu se cunoaște.

Azotații acestor elemente, ușor solubili în apă, se separă din soluție sub formă de cristalohidrați și anume: $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Cu azotați ai metalelor divalente și de amoniu, azotatul de lantan formează săruri duble care sînt folosite la separarea și purificarea lantanului prin cristalizare fracționată.

Sulfații acestor elemente formează deasemenea cristalohidrați, de exemplu $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$. Pentru sulfatul de lantan sînt cunoscuți mai mulți cristalohidrați.

Solubilitatea sulfaților scade de la sulfatul de scandiu la sulfatul de lantan.

12.2. LANTANIDE

Sub denumirea de *lantanide* sînt cuprinse elementele *ceriu, praseodim, neodim, prometiu, samariu, europiu, gadoliniu, terbiu, disprosiu, holmiu, erbiu, tuliu, iterbiu* și *lutețiu*, care urmează după lantan în sistemul periodic și au numerele atomice de la 58 la 71.

Lantanidele reprezintă o grupă unică între elementele chimice, prin asemănarea foarte accentuată a proprietăților și comportării lor generale, atît în stare metalică cît și sub formă de combinații.

Denumirea vine de la primul element al seriei, lantanul, care din punct de vedere al structurii electronice, nu este un lantanid, dar care prezintă multe asemănări în comportarea lui cu acestea.

La început lantanidele au fost cunoscute sub denumirea de pămînturi rare, de la faptul că aceste elemente sînt prezente în natură în amestecuri de oxizi (în denumirea veche pămînturi), iar calificativul *rare* pentru a fi deosebite de pămînturile obișnuite, care conțin oxid de aluminiu. În categoria de pămînturi rare sînt cuprinse de obiceiu și elementele scandiu și itriu.

Pe baza primelor cercetări efectuate asupra acestor elemente în strînsă legătură cu separarea lor din minereuri, lantanidele au fost împărțite în pămînturi ceritice (de la lantan la samariu) și pămînturi itrice (ce la europiu la lutețiu). Deși la origină această împărțire se baza pe variația unor proprietăți (magnetismul ionilor și solubilitatea sulfaților) în momentul de față a pierdut importanța care i-a fost atribuită inițial, cu toate că termenii *ceritic* și *itric*, mai sînt uneori întrebuințați.

12.2.1. CARACTERE GENERALE

12.2.1.1. STRUCTURA ELECTRONICĂ

Asemănarea mare observată în proprietățile și comportarea generală a acestor elemente a putut fi explicată pe baza structurii electronice a atomilor și ionilor lor.

Date în acest sens au fost furnizate de studiile spectrale (spectre de emisie, arc, scîntee, spectre de raze X, spectre de absorbție) și verificate apoi prin determinări magnetice.

După cum s-a arătat la metalele tranziționale (v. diagrama din fig. 5.1). energia diverselor orbitale atomice se modifică într-o măsură mai mare sau mai mică în urma ocupării cu electroni a celorlalte nivele, adică cu creșterea numărului atomic.

Modificările observate sînt o consecință în primul rînd a modului special în care electronii dintr-o orbitală dată sînt ecranați față de sarcina nucleară, de ceilalți electroni.

Din examinarea diagramei menționate, în domeniul numerelor atomice caracteristice acestor elemente se constată că la xenon ($Z = 54$) orbitalele atomice disponibile cele mai convenabile din punct de vedere energetic sînt $6s$ și $6p$. Datorită acestui fapt următorii doi electroni ocupă orbitala $6s$, ceea ce se întîmplă la elementele cesiu și bariu.

Cu toate acestea, deoarece electronii $6s$ ecranează foarte slab nivelul $4f$, acesta din urmă este supus deodată unei sarcini nucleare efective crescute, ceea ce determină o descreștere bruscă în energia lui. În același timp însă are loc o scădere tot atît de bruscă și în energia nivelului $5d$.

La elementul care urmează după bariu, lantanul, electronul distinctiv este un electron $5d$, deoarece acesta reprezintă nivelul cel mai convenabil din punct de vedere energetic, configurația electronică a stării fundamentale a lantanului fiind [Xe] $5d6s^2$. După lantan însă, energia și extinderea spațială a orbitalelor $4f$, descrește, astfel încît acest nivel devine mai stabil decît nivelul $5d$. Consecința acestui fapt este ocuparea cu electroni a orbitalelor $4f$, la elementele care urmează după lantan.

În tabelul 12.3 sînt indicate configurațiile electronice ale stărilor fundamentale pentru atomii și ionii tripozitivi ai acestor elemente (în paranteză sînt indicați termenii spectroscopici).

Tabelul 12.3

Configurațiile electronice „exterioare" ale stărilor fundamentale pentru atomii și ionii tripozitivi ai lantanidelor

Nr. atomic	Denumire	Simbol	Configurație	
			Ln°	Ln^{3+}
57	Lantan	La	$5d^16s^2$ ($^2D_{3/2}$)	$4f^0$ ($^1S_0$)
58	Ceriu	Ce	$4f^1$ $5d^16s^2$ ($^1G_4$)	$4f^1$ ($^2F_{5/2}$)
59	Praseodim	Pr	$4f^3$ $6s^2$ ($^4I_{9/2}$)	$4f^2$ ($^3H_4$)
60	Neodim	Nd	$4f^4$ $6s^2$ ($^5I_4$)	$4f^3$ ($^4I_{9/2}$)
61	Prometiu	Pm	$4f^5$ $6s^2$ ($^6H_{5/2}$)	$4f^4$ ($^5I_4$)
62	Samariu	Sm	$4f^6$ $6s^2$ ($^7F_0$)	$4f^5$ ($^6H_{5/2}$)
63	Europiu	Eu	$4f^7$ $6s^2$ ($^8S_{7/2}$)	$4f^6$ ($^7F_0$)
64	Gadoliniu	Gd	$4f^7$ $5d^16s^2$ ($^9D_2$)	$4f^7$ ($^8S_{7/2}$)
65	Terbiu	Tb	$4f^9$ $6s^2$ ($^6H_{15/2}$)	$4f^8$ ($^7F_6$)
66	Disprosiu	Dy	$4f^{10}$ $6s^2$ ($^5I_8$)	$4f^9$ ($^6H_{15/2}$)
67	Holmiu	Ho	$4f^{11}$ $6s^2$ ($^4I_{15/2}$)	$4f^{10}$ ($^5I_8$)
68	Erbiu	Er	$4f^{12}$ $6s^2$ ($^3H_6$)	$4f^{11}$ ($^4I_{15/2}$)
69	Tuliu	Tu	$4f^{13}$ $6s^2$ ($^2F_{7/2}$)	$4f^{12}$ ($^3H_6$)
70	Yterbiu	Yb	$4f^{14}$ $6s^2$ ($^1S_0$)	$4f^{13}$ ($^2F_{7/2}$)
71	Lutețiu	Lu	$4f^{14}$ $5d^16s^2$ ($^2D_{3/2}$)	$4f^{14}$ ($^1S_0$)

După cum rezultă și din datele cuprinse în această tabelă, dacă pentru ionii tripozitivi ai lantanidelor are loc ocuparea progresivă regulată a nivelului $4f$ cu cîte un electron, în trecere de la un element la altul, nu același lucru e valabil pentru atomii acestor elemente.

Configurația electronică ideală pentru elementele lantanide în stare atomică ar putea fi reprezentată ca [Xe] $4f^n5d^16s^2$ ($n = 1, 2... 14$). În realitate însă această configurație este realizată numai de ceriu, gadolin și luteţiu. Pentru toate celelalte lantanide electronul $5d$ devine un electron $4f$, astfel încît configurația electronică a acestor elemente poate fi reprezentată ca [Xe]$4f^{n+1}6s^2$.

Este ușor de înțeles că acest lucru nu afectează comportarea chimică a lantanidelor, datorită în primul rînd faptului că diferența între energiile celor două configurații, rămîne relativ mică, iar pe de altă parte că formarea speciei ionice Ln^{3+} comună și caracteristică tuturor lantanidelor, impune în aceste cazuri eliminarea unui electron f.

Electronii $4f$ se caracterizează deasemenea prin faptul că extinderea lor spațială apreciată față de raza metalică este aproximativ jumătate din aceea a electronilor $3d$ ai metalelor tranziționale. Datorită acestui fapt electronii $4f$ au o contribuție extrem de neînsemnată la comportarea chimică a acestor elemente, ceea ce pe lîngă alți factori, explică asemănarea lor remarcabilă din acst punct de vedere. Prin faptul că electronii $4f$ nu participă la formarea legăturilor chimice, lantanidele se deosebesc de elementele tranziționale de *tip d*, ai căror electroni *d* fiind situați la periferia atomului, contribuie la determinarea stării de valență a elementelor respective.

Ecranarea electronilor $4f$, explică deasemenea asemănarea observată în proprietățile ionilor tripozitivi ai lantanidelor și acelea ale ionilor tripozitivi ai celorlalte elemente din grupa III B ca o consecință directă a asemănării configurației lor electronice exterioare.

12.2.1.2. STĂRI DE OXIDARE

Din punct de vedere chimic, lantanidele, ca de altfel și celelalte elemente din grupa III B se caracterizează prin trivalența comună, care apare atît în compușii în stare solidă, cît și în soluții apoase sau neapoase. Electronii de valență sînt în toate cazurile cei doi electroni $6s$ ca și electronul $5d$, atunci cînd acesta există, iar în caz contrar unul din electronii $4f$. Speciile ionice Ln^{3+} se caracterizează printr-o configurație electronică exterioară de tip gaz rar. Unele lantanide, însă prezintă proprietatea de a funcționa și în alte stări de valență decît cea caracteristică grupei.

Primele lantanide pentru care s-a stabilit proprietatea de a funcționa ca elemente tetravalente au fost ceriul, terbiul și praseodimul, iar divalente europiul, iterbiul și samariul. Ulterior la seria lantanidelor divalente s-au adăugat neodimul, tuliul și ceriul, iar la seria celor tetravalente neodimul și disprosiul (tabelul 12.4).

Tabelul 12.4

Stări de oxidare ale lantanidelor

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	4	(4)	(4)					(4)	(4)					
	(2)		(2)		2	2						(2)	2	

(În paranteză sînt indicate stările de oxidare necunoscute în soluție)

Posibilitatea unora dintre aceste elemente de a funcționa într-o stare de oxidare inferioară sau superioară celei caracteristice grupei, a fost explicată prin tendința elementelor respective de a realiza una din configurațiile: $4f^0$ [exemplu *ceriu* (IV)], $4f^7$ [*europiu* (II), *terbiu* (IV)] respectiv $4f^{14}$ [*iterbiu* (II)], caracterizate printr-o stabilitate deosebită. După cum s-a menționat deja, divalența respectiv tetravalența lantanidelor nu sînt limitate însă la elementele imediat adiacente *lantanului*, *gadoliniului* și *lutețiului*. În specii ionice ca *samariu* (II), *neodim* (II), *tuliu* (II), *praseodim* (IV), *disprosiu* (IV) și *neodim* (IV) nu se realizează nici una din configurațiile menționate. Aceasta înseamnă că și alți factori pot contribui la stabilizarea unei anumite specii ionice, și în consecință posibilitatea lantanidelor de a funcționa ca elemente *di*- respectiv *tetra*valente, nu poate fi asociată numai cu stabilitatea[4] suplimentară a configurațiilor $4f^0$, $4f^7$ și $4f^{14}$.

Cu toate acestea, spre deosebire de actinide, în seria lantanidelor, efectul stabilității suplimentare atribuit configurațiilor $4f^0$, $4f^7$ și $4f^{14}$, este confirmat de o serie de date experimentale. Astfel stabilitatea în soluție apoasă a speciilor *di*- respectiv *tetra*valente, caracterizate prin una din configurațiile electronice menționate [Ce (IV), Eu (II)] pe de o parte, puterea oxidantă respectiv reducătoare a speciilor ionice, care nu posedă vreuna din aceste configurații [Pr (IV), Sm (II)] pe de altă parte, sînt o dovadă directă în acest sens.

De asemenea poate fi menționat faptul că divalența respectiv tetravalența sînt mult mai caracteristice stării solide decît sistemelor în soluție. Acest lucru ar putea fi interpretat în sensul că în condițiile în care cationii sînt izolați, transferul de electroni devine mai dificil.

Valorile potențialelor normale (tabelul 12.5) sînt de asemenea o dovadă în sprijinul diferențelor observate în stabilitatea diverselor specii ionice ale lantanidelor în soluție apoasă.

Astfel valorile potențialelor $E^0(Ln^{3+}/Ln^{2+})$ obținute pentru elementele neodim și tuliu conduc la concluzia că ionii dipozitivi ai acestor elemente sînt foarte nestabili din punct de vedere termodinamic.

Tabelul 12.5

Potențialele normale ale lantanidelor

Simbol	$E_0(Ln^{3+}/Ln)$, V	$E_0(Ln^{3+}/Ln^{2+})$, V	$E_0(Ln^{3+}/Ln^{4+})$, V
La	−2,522	−3,8	—
Ce	−2,483	−3,5	−1,74[a)]
Pr	−2,462	−3,0	*circa* −2,86
Nd	−2,431	−2,8	
Pm	−2,423	−2,5	
Sm	−2,414	−1,5	
Eu	−2,407	−0,35	
Gd	−2,397	−3,6	
Tb	−2,391	−3,5	
Dy	−2,353	−2,6	
Ho	−2,319	−2,9	
Er	−2,296	−3,1	
Tm	−2,278	−2,3	
Yb	−2,267	−1,1	
Lu	−2,255		

a) în soluție de perclorat

Diclorurile acestor elemente se disolvă în apă cu desvoltare de hidrogen și formarea ionilor tripozitivi respectivi.

Valorile potențialelor E^0 (Ln^{3+}/Ln) situate într-un domeniu foarte îngust (de la $-2,522$ la $-2,255$ V) în comparație cu valorile observate pentru elementele tranziționalede tip *d* prezintă o variație regulată cu numărul atomic.

12.2.1.3. RAZE IONICE ȘI ATOMICE

După cum se știe razele ionice și atomice ale elementelor prezintă o variație periodică cu numărul atomic.

Razele ionilor tripozitivi ai lantanidelor (calculate fie din volumele moleculare ale compușilor lor, fie din distanțele reticulare) prezintă însă o descreștere continuă, aproape liniară, în funcție de numărul atomic al acestora. Acest fenomen denumit de *Goldschmidt*, *contracția lantanidică*, este o consecință directă a ecranării slabe a unui electron $4f$ de ceilalți electroni $4f$. Datorită acestui fapt, cu creșterea lui Z, și prin urmare a numărului de electroni din nivelul $4f$, fiecare electron suferă o atracție electrostatică suplimentară din partea nucleului.

Creșterea sarcinii nucleare efectiv cu Z, determină descreșterea în mărime a întregului aranjament $4f^n$, și în consecință o descreștere în mărimea atomilor și ionilor acestor elemente cu numărul atomic.

În tabelul 12.6 sînt prezentate valorile razelor ionice ale lantanidelor în diversele lor stări de oxidare, iar diagrama din figura 12.1 indică variația razelor ionilor tripozitivi ai acestor elemente funcție de Z.

Tabelul 12.6

Razele atomice și ionice ale lantanidelor

Nr. atomic	Simbol	Raza atomică[a] (A°)	Raza ionică (A°)		
			Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
58	Ce	1,824(γ)		1,034	0,92
59	Pr	1,828(α)		1,013	0,90
60	Nd	1,821		0,995	
61	Pm	(1,810)[b]		(0,978)[b]	
62	Sm	1,802(α)	1,11	0,964	
63	Eu	2,042	1,09	0,950	
64	Gd	1,802(α)		0,938	
65	Tb	1,782(α)		0,923	0,84
66	Dy	1,773		0,908	
67	Ho	1,766		0,894	
68	Er	1,757		0,881	
69	Tm	1,746	0,94	0,869	
70	Yb	1,940(α)	0,93	0,858	
71	Lu	1,734		0,848	

a) Pentru numărul de coordinație 12 și modificația indicată

b) Evaluată

Descreşteri asemănătoare în razele ionice funcţie de numărul atomic se observă şi pentru ionii Ln^{2+} respectiv Ln^{4+} ai lantanidelor, după cum indică de altfel şi datele din tabelul 12.6 disponibile pînă în momentul de faţă.

Tendinţa unei variaţii lineare observată pentru razele ionilor tripozitivi ai lantanidelor cu numărul de ordine poate fi interpretată ca indicînd faptul că nivelul 4*f* este ecranat de norul electronic exterior. Datorită acestui fapt, spre deosebire de ceea ce se observă la metalele tranziţionale de *tip d*, vecinătatea ionului lantanidic are un efect mic sau practic nici un efect asupra mărimii ionului respectiv.

Din cauza contracţiei lantanidice, raza ionului Y^{3+} cu număr atomic mult mai mic ($Z = 39$) este aproape egală cu aceea a ionului Er^{3+} ($Z = 68$). Acesta este unul din motivele pentru care itriul se găseşte în natură împreună cu lantanidele grele şi are proprietăţi asemănătoare acestora.

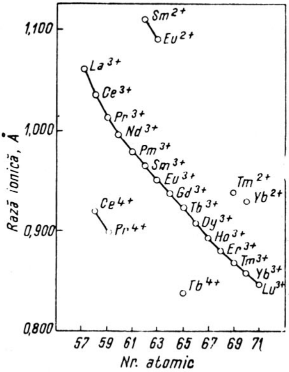


Fig. 12.1. Variaţia razelor ionice ale lantanidelor funcţie de numărul atomic

Efectele contracţiei lantanidice se resimt şi la elementele care urmează după acestea în sistemul periodic. Consecinţa acestui fapt este apropierea din punct de vedere al mărimii volumului atomic şi ionic a elementelor din perioada VI (elemente 5*d*) de cele din perioada V (elemente 4*d*) ale aceleiaşi grupe. (De exemplu hafniul are aproape acelaşi volum atomic şi ionic ca şi zirconiul. Acelaşi lucru este valabil şi pentru perechile de elemente niobiu-tantal, molibden-wolfram etc.). Acest lucru determină la rîndul său asemănarea foarte mare observată în comportarea chimică a acestor elemente.

Razele atomice ale lantanidelor, determinate din distanţele reticulare ale reţelelor metalice prezintă o variaţie diferită.

Cu excepţia europiului, iterbiului şi într-o măsură mai mică a ceriului, razele atomice ale lantanidelor prezintă o descreştere uşoară cu numărul atomic. Europiul şi iterbiul au raze atomice mult mai mari decît ar fi de aşteptat, iar ceriul prezintă o abatere în sens contrar, însă mult mai mică.

Abaterile menţionate ar putea fi explicate pe baza tendinţei elementelor respective de a funcţiona în alte stări de oxidare, decît cea caracteristică grupei. În acest sens se poate admite că în stare metalică, europiul şi iterbiul există sub formă de specii Ln^{2+} cu volum mai mare (contribuind numai cu doi electroni la legătura metalică) iar ceriul există sub formă de specii Ce^{4+}, cu volum mai mic, în timp ce celelalte lantanide se găsesc numai sub formă de ioni Ln^{3+}, contribuind cu trei electroni la legătura metalică.

Valorile razelor ionice şi atomice ale elementelor lantanide cuprinse în tabelul 12.6, ca şi variaţia acestora funcţie de numărul atomic, indicată

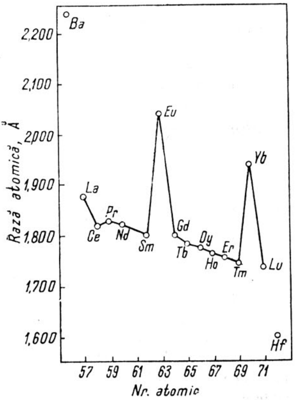


Fig. 12.2. Variația razelor atomice ale lantanidelor funcție de numărul atomic.

de diagramele din figurile 12.1 și 12.2 (în care pentru comparație sînt incluse și elementele bariu respectiv hafniu) ilustrează cele menționate mai sus.

12.2.1.4. PROPRIETĂȚI OPTICE

Interpretarea proprietăților optice ale ionilor lantanidelor trebuie făcută în directă corelare cu stările energetice caracteristice configurațiilor f^n. În acest sens este important de a menționa faptul că datorită ecranării electronilor $4f$ față de cîmpurile externe, stările energetice care rezultă din configurațiile $4f^n$, vor fi foarte puțin afectate de vecinătatea ionilor respectivi.

Ordinea în care nivelele energetice ale unui astfel de ion sînt afectate de diversele acțiuni perturbatoare este: *cîmp cristalin* < *cuplare spin-orbită* < < *repulsii interelectronice*. Aceasta înseamnă că stările care rezultă dintr-o configurație $4f^n$ dată pot fi descrise cu bună aproximație de schema de cuplare *Russel-Saunders*.

Efectul cîmpului cristalin care acționează asupra stărilor J ale ionului metalic, este cu aproximativ un ordin de mărime mai mic decît în cazul elementelor tranziționale de tip d și constă în ridicarea degenerării $(2J + 1)$ acestora. Această acțiune perturbatoare determină structura fină a unor benzi de absorbție, așa numite benzi *hipersensitive*.

Ca o consecință a faptului că interacția electronilor $4f^n$ cu vecinătatea ionului metalic este slabă stările energetice care rezultă dintr-o configurație $4f^n$ dată rămîn aproape aceleași în majoriattea compușilor elementului considerat, atît în stare solidă cît și în soluție. Acest lucru este echivalent cu a spune că pentru un element lantanid dat spectrul de absorbție nu diferă într-o măsură importantă de la un compus la altul.

În spectrele de absorbție ale compușilor lantanidelor se pot observa trei grupe de benzi de absorbție atribuite de *Jorgensen* după cum urmează:

— tranzițiilor interne *f—f, interzise Laporte* pentru ionul liber, între starea fundamentală a configurației $4f^n$ și o *stare J* excitată. Aceste tranziții determină apariția unor benzi de intensitate absolută redusă (ε_{max} circa 0,5) dar foarte înguste, care uneori sînt asemănătoare liniilor chiar la temperatura camerei, ceea ce permite evaluarea stărilor energetice și în consecință a proprietăților magnetice.

Atribuirea acestor benzi tranzițiilor de tip $f—f$ este confirmată și de absența unor astfel de benzi în spectrele ionilor Ce^{3+} ($4f^1$) și Yb^{3+}($4f^{13}$) pentru care o tranziție internă nu e posibilă.

— tranzițiilor permise $4f^n - 4f^{n-1}5d^1$, care determină apariția unor benzi intense și relativ largi, observate în regiunea ultra-violet a spectrului.

— tranzițiilor cu transfer de sarcină, $4f^n - 4f^{n+1}\lambda^{-1}$ (λ^{-1} reprezintă un gol într-o orbitală concentrată mai ales pe ligand). Aceste tranziții determină apariția unor benzi largi și deobiceiu intense în regiunea ultra-violet, uneori putînd să apară și în regiunea vizibil.

Dintre ionii tripozitivi ai lantanidelor numai La^{3+} nu prezintă absorbție în domeniul 2000—10000 A°, după cum era de altfel de așteptat; ionii Ce^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+} și Tb^{3+} absorb aproape în întregime în ultra-violet, iar Yb^{3+} absoarbe numai în infraroșu apropiat, din care cauză ceștia sînt incolori. Ionii celorlalte lantanide prezintă absorbții în regiunea vizibil, ceeace determină culorile caracteristice ale acestora (tabelul 12.7).

Tabelul 12.7

Culorile ionilor tripozitivi ai lantanidelor

Ion	Nr. electroni impari	Starea fundamentală	Culoarea	Starea fundamentală	Nr. electroni impari	Ion
La^{3+}	0	$^1S_0$	incolor	$^1S_0$	0	Lu^{3+}
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	incolor	$^2F_{7/2}$	1	Yb^{3+}
Pr^{3+}	2	$^3H_4$	verde	$^3H_6$	2	Tm^{3+}
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	roșu	$^4I_{15/2}$	3	Er^{3+}
Pm^{3+}	4	$^5I_4$	roz; galben	$^5I_8$	4	Ho^{3+}
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	galben	$^6H_{15/2}$	5	Dy^{3+}
Eu^{3+}	6	$^7F_0$	incolor	$^7F_6$	6	Tb^{3+}
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	incolor	$^8S_{7/2}$	7	Gd^{3+}

De remarcat faptul, așa cum reese și din tabelul 12.7, că succesiunea de culori a primelor șapte elemente se repetă în ordine inversă la ultimile șapte (cu excepția ionilor Pm^{3+} și Ho^{3+}). Acest lucru este echivalent cu a spune că ionii care au aceeași stare fundamentală dar cu valori J diferite (ionii cu n respectiv $(14-n)$ electroni în nivelul $4f$) au aceeași culoare, sau culori asemănătoare. Cu toate acestea există specii izoelectronice cum sînt: Sm^{2+} *(roșu-brun)* — Eu^{3+} *(incolor)* Eu^{2+} *(galben-deschis)* — Gd^{3+} *(incolor)* și Yb^{2+} *(verde)* — Lu^{3+} *(incolor)* care au aceleași stări fundamentale, dar culori foarte diferite. Regularitatea observată în variația culorii nu poate fi interpretată satisfăcător în modul indicat deoarece după cum se știe absorbția energiei depinde de mai multe stări energetice nu numai de starea fundamentală. Altfel spus, repetarea culorii ionilor tripozitivi ai lantanidelor este un fenomen mult mai complex.

Datorită ecranării nivelului $4f^n$ procesul de complexare produce o perturbare mai redusă în spectrele de absorbție ale ionilor tripozitivi ai lantanidelor, în comparație cu efectul observat la ionii metalelor tranziționale de tip d.

Modificările observate constau în general în deplasări mici ale unor benzi (de obiceiu către lungimi de undă mai mari) în apariția unei structuri fine, dar numai pentru anumite benzi și în modificarea intensității unor benzi.

Aceste date au fost interpretate ca indicînd o participare neesențială a orbitatelor $4f$ la legătură, deși o anumită contribuție nu poate fi complet exclusă, după cum indică și unele modificări (deplasarea unor benzi de absorbție) observate în spectrele ionilor Ln^{3+} în urma procesului de complexare.

Pentru mulți compuși ai lantanidelor trivalente este bine cunoscută proprietatea de a prezenta fenomenul de fluorescență.

Mult studiate din acest punct de vedere au fost combinațiile complexe și în mod deosebit *chelații lantanidelor, dintre care unii prezintă comportare laser.*

Dintre chelații ionilor tripozitivi ai lantanidelor aceia conținînd drept ioni metalici centrali specii ca: Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} și Dy^{3+}, prezintă o fluorescență puternică, în timp ce chelații conținînd speciile La^{3+}, Gd^{3+} și Lu^{3+} nu prezintă fluorescență. Chelații celorlalte lantanide prezintă o fluorescență slabă.

Dintre mecanismele pe baza cărora s-a explicat emisia de fluorescență pentru un chelat iradiat, de cea mai mare importanță pare să fie acela care admite că fluorescența apare ca o consecință a unui transfer intramolecular neradiativ de energie dela ligandul excitat la cation, urmată de emisie radiativă de la ionul metalic.

11.2.1.5. **PROPRIETĂȚI MAGNETICE.**

În anul 1908 *Urbain* și *Yantsch* au arătat că variația susceptibilității magnetice a oxizilor lantanidelor (determinată la temperatura ambiantă) funcție de numărul atomic, apare sub forma a două cicluri foarte accentuate. La extremitățile acestora se situează lantanul și lutețiul, ai căror ioni tripozitivi (Ln^{3+}) sînt diamagnetici, poziția de minim fiind ocupată de samariu.

Paramagnetismul ionilor din primul ciclu (grupa ceritică) este relativ scăzut, pentru unii din ionii celui de al doilea ciclu însă, susceptibilitățile au valori superioare chiar acelora ale elementelor din grupa fierului.

Cu excepția europiului și samariului tripozitivi susceptibilitățile magnetice ale ionilor celorlalte lantanide observate la temperatura camerii, concordă cu acelea calculate din expresia:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2 J(J+1)}{3kT}$$

(unde g este factorul de scindare al lui *Landé*; N—numărul lui *Avogadro*; β magnetonul lui Bohor; J vectorul sumă al stărilor L și S, k constanta lui *Boltzmann* și T temperatura absolută) în care sînt considerate atît contribuțiile orbitale cît și cele de spin.

Printr-o tratare mecanic cuantică mult mai riguroasă, *Van Vleck* a arătat însă că relația menționată mai sus presupune diferențe mari între stările adiacente J, în comparație cu kT. În fig. 12.3, sînt indicate energiile stărilor fundamentale și ale stărilor excitate cele mai joase (ale primilor multipleți excitați) ale ionilor tripozitivi ai lantanidelor.

Din examinarea acestor date se constată că starea fundamentală a fiecărui ion Ln^{3+}, cu excepția ionilor Eu^{3+} și Sm^{3+}, este bine separată de prima

stare excitată, printr-o energie de cîteva ori mărimea kT. Aceasta înseamnă că pentru nici unul din aceşti ioni, starea excitată nu va fi ocupată cu electroni, decît la temperaturi foarte înalte.

Spre deosebire de aceştia, ionii Sm^{3+} şi Eu^{3+} posedă, după cum indică şi datele din fig. 12.3, stări excitate joase, suficient de apropiate de starea fundamentală (separarea fiind comparabilă cu mărimea kT) pentru a face posibilă popularea acestora, într-o anumită măsură, chiar la temperatura camerii. Pentru ionul Eu^{3+}, separarea stării fundamentale de primele stări excitate, este astfel încît apare posibilă popularea chiar şi a celei de a doua stări excitate.

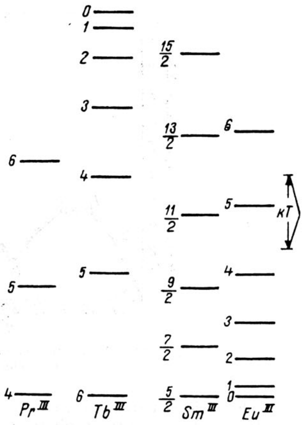


Fig. 12.3. Stările J pentru unii ioni tripozitivi ai lantanidelor

Abaterea, menţionată iniţial, a momentelor magnetice determinate experimental pentru ionii Eu^{3+}, şi Sm^{3+} faţă de valorile calculate, este o consecinţă directă a populării cu electroni a stărilor J de energie joasă ale acestora.

Prin considerarea contribuţiei rezultată din popularea acestor stări excitate s-au putut calcula şi pentru aceşti ioni momente magnetice în bună concordanţă cu valorile obţinute experimental, după cum indică datele din tabelul 12.8 şi diagrmaele din fig. 12.4.

Tabelul 12.8

Momentele magnetice permanente (μ) ale ionilor tripozitivi şi ale unor compuşi ai lantanidelor (la 20—30°C)

Ion	μ (MB) calculat		μ (MB) măsurat			
	Hund	Van Vleck şi Frank	$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	Ln_2O_3	$[Ln(EDTA)]^-$	$Ln(C_5H_5)_3$
La^{3+}	0,00	0,00				
Ce^{3+}	2,54	2,56	2,37			
Pr^{3+}	3,58	3,62	3,47	3,71	3,6	3,47
Nd^{3+}	3,62	3,68	3,52	3,71	3,6	3,52
Pm^{3+}	2,68	2,83	—	—	—	—
Sm^{3+}	0,86	1,55—1,65	1,53	1,50	1,7	1,58
Eu^{3+}	0,00	3,40—3,51	—	3,32	3,6	3,54
Gd^{3+}	7,94	7,94	7,81	7,9	7,9	7,9
Tb^{3+}	9,7	9,7	9,4	—	—	9,6
Dy^{3+}	10,6	10,6	—	10,5	—	10,3
Ho^{3+}	10,6	10,6	10,3	10,5	—	10,4
Er^{3+}	9,6	9,6	9,6	9,6	—	9,4
Tm^{3+}	7,6	7,6	—	7,2	—	7,0
Yb^{3+}	4,5	4,5	4,4	4,5	—	4,3
Lu^{3+}	0,00	0,00	diamagnetic	—	—	—

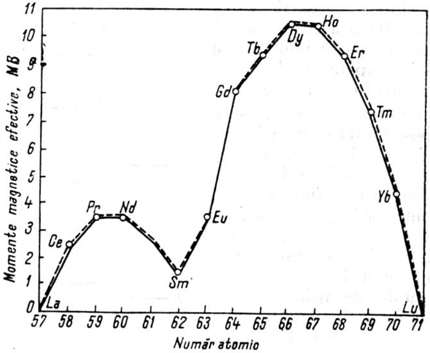


Fig. 12.4. Momentele magnetice efective ale ionilor tripozitivi ai lantanidelor la temperatura camerei

Este de remarcat faptul, care de altfel se desprinde din tabelul 12.8 și din fig. 12.4, că pentru ionii tripozitivi ai lantanidelor nu există o corelare directă între valoarea momentului magnetic și numărul de electroni impari. Astfel de exemplu ionul Gd^{3+}, deși reprezintă specia cu numărul maxim de electroni impari, nu este caracterizat prin valoarea maximă a momentului magnetic, așa cum se întîmplă la metalele tranziționale de tip *d*. Această comportare este o consecință a faptului că pentru toți ionii Ln^{3+}, cu excepția ionului Gd^{3+}, se constată o contribuție orbitală însemnată, la momentul magnetic.

Pentru specia Gd^{3+} ($4f^7$), caracterizată printr-o stare fundamentală singlet, momentul magnetic permanent se calculează pe baza relației de spin, care pentru cazul a șapte electroni impari conduce la un moment magnetic de 7,94 *MB*, în bună concordanță cu valorile obținute experimental.

Datorită ecranării electronilor $4f$, față de influența altor ioni din imediata lor vecintătate, era de așteptat ca momentele magnetice ale ionilor tripozitivi ai lantanidelor să fie independente de natura compusului considerat (de natura anionului sau a agentului de complexare) ca și de starea acestora (solidă, soluție, stare metalică).

Cu toate acestea, momentele magnetice ale ionilor Ln^{3+} obervate la temperatura camerii, sînt aproape dar nu în întregime independente de natura compusului studiat și mai precis de diluația magnetică realizată în acesta.

În tabelul 12.8 sînt cuprinse valorile momentelor magnetice ale ionilor Ln^{3+} pentru o serie de compuși ai acestora în care se realizează diferite diluții magnetice ca și compuși nediluați magnetic. Cu toate acestea, deviațiile de la valorile calculate nu sînt importante, chiar pentru compușii nediluați

magnetic, ceeace conduce la concluzia că nivelul $4f$ nu este afectat într-o măsură importantă de vecinătătatea ionului metalic.

Acest efect mic (totuşi măsurabil) al concentraţiei magnetice, poate fi atribuit perturbaţiei produsă de cîmpul cristalin asupra stărilor energetice ale ionilor Ln^{3+}.

Comportarea magnetică a ionilor *di* — respectiv *tetra*pozitivi ai lantanidelor este foarte asemănătoare aceleia a ionilor tripozitivi izoelectronici. Astfel de exemplu, momentul magnetic permanent al ionului Eu^{2+} (7.9 *MB*), este acelaşi ca cel al ionului Gd^{3+}, şi spre deosebire de ionul Eu^{3+}, susceptibilitatea magnetică a ionului Eu^{2+} urmează *legea Curie* ca de altfel şi cea a ionului Gd^{3+}.

Momentul magnetic al ionului Sm^{2+} prezintă aceeaşi variaţie cu temperatura ca şi acela al ionului Eu^{3+} izoelectronic.

Aceste date sînt interpretate ca indicînd aceeaşi configuraţie electronică a stării fundamentale pentru ionii respectivi.

Singura excepţie pare să fie ceriul tetravalent, care asemănător ionului La^{3+} izoelectronic ar trebui să fie diamagnetic, dar care în realitate prezintă un paramagnetism foarte slab independent de temperatură.

12.2.2. ISTORIC

Istoria descoperirii lantanidelor se întinde pe o perioadă lungă (150 ani), care poate fi considerată că începe în anul 1794, cînd *Gadolin* efectuează primele cercetări asupra mineralului iterbit, pînă în 1947, cînd *Marinsky*, *Glendenin* şi *Croyell*, identifică elementul cu număr atomic 61, prometiu.

Asemănarea mare în proprietăţile fizice şi chimice ale acestor elemente, face aproape inevitabilă prezenţa lor în aceleaşi minereuri şi explică dificultăţile considerabile întîlnite în separarea lor.

Din această cauză nu este surprinzător faptul că istoria descoperirii lantanidelor este atît de complexă şi plină de contradicţii încît nu-şi găseşte asemănare în întreaga istorie a chimiei.

Lantanidele reprezintă domeniul pentru care sînt cunoscute cele mai multe cazuri de descoperiri eronate de elemente. În perioada dintre 1794 — descoperirea pămîntului *itric*—şi 1907 — descoperirea *luteţiului* —, aproape o sută de elemente au fost considerate ca aparţinînd acestei grupe. În 1913, pe baza *legii lui Moseley*, s-a arătat că între lantan şi hafniu există 14 numere atomice, stabilindu-se prin aceasta limita superioară pentru elementele din grupa lantanidelor.

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai importante etape din istoria descoperirii lantanidelor.

În anul 1794, chimistul finlandez *Gadolin*, a separat dintr-un mineral găsit în localitatea *Ytterby* (mineral denumit iniţial iterbit, iar mai tîrziu gadolinit) un pămînt nou (în terminologia modernă oxid) care prezenta unele proprietăţi asemănătoare oxidului de aluminiu şi altele oxidului de calciu, şi care a fost denumit pămînt itric *(Yttria)*.

Curînd după aceasta (în anul 1803) *J. J. Berzelius* și *W. Hisinger* și independent *M. N. Klaproth,* au izolat din mineralul *cerit* un nou pămînt, pe care *Berzelius* l-a denumit *ceria* (pămînt ceritic).

Aceste două pămînturi au fost considerate ca substanțe unitare pînă în 1839, cînd *Mosander* stabilește pe cale chimică natura lor complexă. De fapt pămîntul itric conținea oxizii lantanidelor grele, împreună cu o cantitate importantă de itriu, iar pămîntul ceritic conținea oxizii lantanidelor ușoare.

În perioada 1839 — 1841 *Mosander* separă din pămîntul ceritic trei fracțiuni oxidice anume: *oxidul de ceriu, oxidul de lantan* și *oxidul de didim,* iar în anul 1843 separă din pămîntul itric, *oxidul de itriu* și alte două pămînturi *erbia* și *terbia.*

După aceste prime observații ale lui *Masander,* privind complexitatea celor două pămînturi itria și ceria a urmat o perioadă de cercetări intense în acest domeniu, la care au participat chimiști renumiți ai timpului și care s-au soldat cu descoperirea tuturor lantanidelor.

Astfel, din oxidul de didim, *Auer von Welsbach* separă în anul 1885, *praseodimul* și *neodimul,* iar în anul 1901 *E. A. Demarcay* separă *samariul* și *europiul. Gadoliniul* a fost izolat atît din pămîntul itric (fracțiunea oxidică terbia) în anul 1880 de către *J. C. Marignac,* cît și din pămîntul ceritic (fracțiunea oxidică didim) în anul 1885 de către *J. de Boisbaudran.* Din fracțiunea oxidică teribia a lui *Mesander, M. Delafontaine* și *J. C. G. Marignac* separă în anul 1878 *terbiul.*

Din fracțiunea oxidică erbia, *P.T.Cleve* separă în anul 1879 oxidul de tuliu, de holmiu și de erbiu, iar în anul 1886 *L. de Boisbaudran,* separă din aceeași fracțiune *oxidul de disprosiu.*

Dintr-o altă fracțiune a pămîntului erbia, *J. C. G. Marignac* separă în anul 1878 *oxidul de iterbiu, L. F. Wilson* în anul 1879, *oxidul de scandiu* iar *G. Urbain, von Welsbach, C. James,* independent unul de altul separă în anul 1907, ultimul element din această grupă, denumit de *Welsbach, casiopeiu* iar de *Urbain, lutețiu,* denumire care s-a păstrat.

Elementul cu număr atomic 61, prometiu, a fost obiectul a foarte numeroase cercetări și controverse. În anul 1926, două grupe de cercetători aduc o serie de dovezi spectroscopice referitoare la prezența acestui element, în cantități minime, în fracțiunile neodim-samariu. Cu această ocazie pentru elementul respectiv au fost propuse denumirile de iliniu respectiv florențiu. Nici una din aceste lucrări nu a fost însă confirmată ulterior.

În anul 1941, în urma bombardării unor materiale de *neodim* și *samariu* în ciclotron *H. B. Law, M. J. Pool, J. D. Kurbatov* și *L. L. Quiel* au întregistrat activități pe care le-au asociat cu nucleide de sarcină 61, fără să poată produce cantități ponderabile. În 1947, *J. A. Marinsky, L. E. Glendenin* și *C. D. Coryell,* au identificat în mod definitiv la separarea cu schimbători de ioni a produșilor de fisiune ai izotopului U—235, o bandă de eluție atribuită ionului tripozitiv al izotopului 147 al elementului cu numărul atomic 61.

Primele cantități, de ordinul gramelor, din izotopul Pm—147, au fost separate în anul 1962, din produșii de fisiune.

12.2.3. STARE NATURALĂ

Deşi clasificate ca *rare*, prin însăşi denumirea lor, lantanidele reprezintă o grupă de elemente relativ *larg răspîndite*. Dacă unele dintre acestea pot fi încă considerate rare ansamblul grupei este mai abundent în natură decît unele elemente comune. Astfel ceriul, lantanul şi neodimul sînt mai răspîndite decît plumbul, arsenul, cadmiul, mercurul şi selenul, iar tuliul, cel mai puţin abudent dintre elementele lantanide, este tot atît de răspîndit ca şi argintul.

Prometiul este un element radioactiv. Deoarece nu există izotopi stabili ai acestui element, iar izotopii radioactivi au o viaţă medie foarte scurtă, devine explicabil faptul că elementul cu număr atomic 61 nu a fost găsit în natură. Cantităţi extrem de mici, pot să apară în urma fisiunii spontane a uraniului în minereurile sale.

Prezenţa lantanidelor a fost pusă în evidenţă atît pe pămînt (în multe minereuri şi roci, în cărbuni şi chiar în organismele animale şi vegetale) cît şi în soare, stele şi meteoriţi.

Cu toate acestea, din cauza proprietăţii lor de a fi foarte dispersate, abundenţa relativă a lantanidelor n-a putut fi stabilită decît în măsura în care metodele de detecţie şi analiză au permis cercetarea mineralelor respective .

Abundenţa relativă a lantanidelor urmează cele două reguli ale variaţiei abundenţei elementelor dealungul sistemului periodic *(Oddo — Harkins)*. După prima din aceste reguli abundenţa relativă a elementelor scade progresiv cu creşterea numărului atomic (mai ales dela argint), după cea de a doua regulă, fiecare element cu număr atomic impar, este mai rar decît cele două elemente cu numere atomice pare, care-l încadrează. În fig. 12.5 este reprezentată distribuţia lantanidelor în scoarţa pămîntului (după *V. M. Goldschmidt*) considerînd totalul lantanidelor 100%.

Numărul mineralelor care conţin lantanide este relativ mare fiind semnalate peste 100 tipuri, de compoziţii foarte variate (fosfaţi, silicaţi, carbonaţi, fluoro-carbonaţi, niobo-tantalaţi sau titanaţi, fluoruri etc).

Din cauza asemănării mari în comportarea lor există tendinţa de concentrare a unui număr mai mare de lantanide într-un singur mineral, sau într-un grup de minerale. Aşa se explică faptul că nici un mineral conţinînd aceste elemente drept constituient principal, nu conţin un singur lantanid ci mai multe.

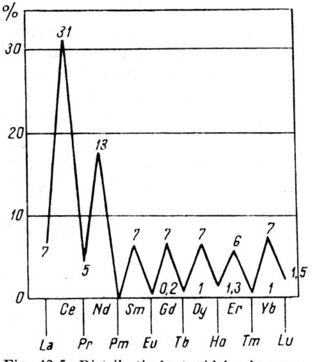


Fig. 12.5. Distribuţia lantanidelor în scoarţa pămîntului (după *Goldschmidt*)

Goldschmidt a împărţit mineralele lantanidelor în trei categorii şi anume:

— minerale în care lantanidele tripozitive sînt componenţii principali;

— minerale în care lantanidele tripozitive reprezintă un component minor, substituind ioni divalenţi de mărime comparabilă (de exemplu Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+});

— minerale în care cantităţi mici de lantanide dipozitive, Ln^{2+} (în special Eu^{2+}) substitue ioni *mono-* sau *di-* pozitivi de mărime comparabilă (de exemplu K^+, Sr^{2+}, Pb^{2+}).

Dintre mineralele care aparţin primei categorii pot fi menţionate: *bastnaesita*: $(Ce)CO_3F$, *monazita*: $(Ce)PO_4$, *xenotimul*: $(Y)PO_4$, *gadolinitul*: $(Y)_2M_3^{II}Si_2O_{10}$ (M^{II} = Fe, Be), (Ce) şi (Y) reprezintă amestecuri de lantanide din grupa ceritică respectiv itrică).

Acestea sînt în momentul de faţă singurele minerale importante ale lantanidelor.

Prezenţa lantanidelor tripozitive drept constituenţi minori în minerale cum sînt calcita, fluorita, apatitele şi scheelita este o consecinţă atît a posibilităţii de izomorfism (ionii tripozitivi ai lantanidelor pot substitui parţial ioni divalenţi voluminoşi cum sînt Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} în mineralele lor) cît şi a unor factori chimici cum ar fi afinitatea lantanidelor pentru anumiţi anioni ca fluorură, fosfat, carbonat, silicat.

Nici unul din aceste minerale însă nu pot constitui o sursă pentru obţinerea lantanidelor.

Posibilitatea substituirii unor ioni *mono-* sau *di*valenţi voluminoşi — minerale din cea de a treia categorie — este limitată de fapt la ionul dipozitiv al europiului, Eu^{2+}. În stare divalentă europiul formează combinaţii izomorfe cu acelea ale metalelor alcalino-pămîntoase, ceeace explică concentrarea lui în minerale sau roci, în care celelalte lantanide se găsesc în cantităţi foarte mici. S-a stabilit prezenţa europiului, în concentraţii mici în unele stronţianite, apatite de plumb şi titanaţi.

Ca şi mineralele din cea de a doua categorie nici acestea nu prezintă importanţă ca sursă pentru obţinerea lantanidelor.

Deşi, aşa cum reese şi din cele discutate mai sus, este cunoscută o varietate mare de minerale care conţin elementele lantanide, numai un număr foarte limitat prezintă un conţinut destul de mare în lantanide, pentru a prezenta importanţă din punct de vedere economic. Dintre acestea *monazita*, *bastnaesita*, *xenotimul* şi în special monazita constituie surse pentru obţinerea lantanidelor.

Monazita este un ortofosfat de lantanide, în special din grupa ceritică, şi de toriu (conţinutul în dioxid de toriu, ThO_2, poate să ajungă pînă la 20—30%). Datorită acestui fapt monazita reprezintă şi sursa principală pentru obţinerea toriului. În monazită sînt deasemenea prezente cantităţi mici de alte elemente cum sînt calciu, magneziu, fier, aluminiu, zirconiu, mangan, beriliu, staniu şi uraniu.

12.2.4. SEPARAREA LANTANIDELOR

Separarea lantanidelor, în sensul obținerii unor indivizi chimici puri, este o operație deosebit de laborioasă și complexă care presupune mai multe etape și anume:

— concentrarea mineralului;

— prelucrarea chimică;

— separarea lantanidelor ca grupă;

— separarea lantanidelor între ele

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai importante aspecte ale etapelor menționate.

Concentrarea mineralului. Înaintea oricărei prelucrări chimice, mineralul este supus unui proces de îmbogățire. Procedeul aplicat depinde de natura mineralului și de concentrația lui în minereu. În acest scop pot fi folosite procedee generale, mecanice și fizice, ca metode bazate pe diferența de greutate specifică, metode magnetice, care folosesc diferența în comportarea magnetică a componenților mineralului, metode electrice bazate pe diferența în conductibilitatea lor electrică. Uneori este indicată o combinare a metodelor menționate. Astfel de exemplu prin combinarea separării gravitaționale cu cea magnetică și electrică se poate obține o monazită de puritate peste 95%.

Pe lîngă metodele indicate, mai poate fi menționat și procedeul flotației, care este folosit fie împreună cu acestea, fie în locul lor.

Prelucrarea chimică a mineralelor. Dacă separarea lantanidelor între ele este o operație foarte dificilă și laborioasă, dezagregarea mineralelor și separarea lantanidelor ca grupă nu prezintă dificultăți mari. Realizarea cu succes a acestei etape impune însă alegerea procedeului convenabil în funcție de natura mineralului. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că datorită varietății mari a mineralelor ca și compoziției lor foarte diferite, metodele folosite pentru prelucrarea lor chimică, în vederea obținerii lantanidelor, vor fi deasemenea foarte variate.

Astfel de exemplu carbonații sînt mineralele pentru care aducerea în soluție este cea mai simplă; fosfații pot fi prelucrați prin două procedee și anume procedeul acid și procedeul bazic; silicații pot fi aduși în soluție numai printr-o prelucrare mult mai energică prin tratare cu acid clorhidric sau azotic concentrat la cald; tantalații, niobații și titano-niobo-tantalații fiind rezistenți la acizii obișnuiți (clorhidric, azotic, sulfuric) dezagregarea lor se realizează prin tratare cu acid fluorhidric (care permite separarea fluorurilor lantanidelor greu solubile de fluorurile celorlalte elemente) sau prin topire cu fluorură acidă de sodiu.

După cum s-a menționat deja, dintre mineralele care prezintă importanță din punct de vedere al obținerii lantanidelor trebuie amintită în primul rînd monazita. Datorită acestui fapt în cele ce urmează vor fi descrise metodele de prelucrare chimică a monazitei și anume procedeele pe cale umedă: descompunerea acidă și descompunerea bazică.

Descompunerea acidă a monazitei. Nisipul monazitic îmbogățit, este tratat la cald, în cazane speciale, cu exces de acid sulfuric concentrat:

$$(Ln, Th)PO_4 \xrightarrow{H_2SO_4} Ln_2(SO_4)_3 + Th(SO_4)_2 + H_3PO_4$$

După terminarea descompunerii, produsul reacției este diluat cu apă și filtrat. Soluția astfel obținută conține următoarele specii ionice: Ln^{3+}, Th^{4+}, H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, iar rezidiul constă din produsul nereacționat ca și dintr-o serie de componente ale mineralului, nesolubilizate de acidul sulfuric (de exemplu SiO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$, $FeTiO_3$ etc). Problema obținerii lantanidelor ca grupă pe această cale se reduce la separarea toriului și la îndepărtarea acidului fosforic. Pentru îndepărtarea toriului sînt folosite diverse procedee dintre care pot fi menționate precipitarea sub formă de pirofosfat sau sub forma unei săruri bazice prin neutralizare parțială ca și alte procedee care vor fi descrise în cele ce urmează.

Speciile fosfat pot fi îndepărtate prin precipitarea lantanidelor sub formă de hidroxizi. Procedeul acid are un caracter general permițînd atît prelucrarea minereurilor de calitate superioară cît și inferioară. Desavantagiile constau în dificultatea întîlnită la separarea toriului de lantanide ca și a obținerii unor produși care să nu conțină specii fosfat. Au fost descrise numeroase variante ale acestui procedeu.

Descompunerea bazică a monazitei. Acest procedeu conduce la separarea ionilor metalici sub forma oxizilor lor hidratați sau hidroxizilor lor greu solubili. În acest scop mineralul este încălzit sub reflux, în vase speciale cu o soluție apoasă concentrată (73%) de hidroxid de sodiu:

$$LnPO_4 + 3\,NaOH \longrightarrow Ln(OH)_3 + Na_3PO_4$$

$$Th_3(PO_4)_4 + 12\,NaOH \longrightarrow 3\,Th(OH)_4 + 4\,Na_3PO_4$$

Produsul reacției este reluat cu apă și filtrat. Soluția astfel obținută conține următoarele specii ionice: OH^-, HPO_4^{2+}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-} iar partea greu solubilă constă din hidroxizii și oxizii hidratați ai elementelor respective ca $Ln(OH)_3$, ThO_2, TiO_2, ca și componenții nesolubilizați ca $ZrSiO_4$ etc.

Prin tratarea rezidului conținînd hidroxizii de lantan și toriu cu o soluție diluată de acid clorhidric la pH cuprins între trei și patru, lantanidele trec ușor în soluție, iar dioxidul de toriu împreună cu componenții greu solubili în condițiile menționate, rămîne în rezidiu.

Din soluția conținînd ionii tripozitivi ai lantanidelor, ceriul poate fi îndepărtat aproape complet sub formă de hidroxid de ceriu (IV), $Ce(OH)_4$, în urma oxidării.

Prin concentrarea filtratului inițial se separă fosfatul de sodiu, care poate fi îndepărtat din soluție prin filtrare sau centrifugare. O parte din soluția de hidroxid de sodiu este recirculată.

Față de procedeul acid, procedeul bazic prezintă unele avantagii și anume: permite separarea întregii cantități de acid fosforic sub formă de fosfat trisodic care constituie un produs prețios, conducînd în același timp la produși lipsiți de specii fosfat; permite o separare mai bună a lantanidelor de toriu. Pe această cale însă, nu pot fi prelucrate decît minereuri bogate.

Separarea lantanidelor ca grupă. Separarea lantanidelor de elementele care le însoțesc în minereurile lor nu este în general o problemă dificilă. Deși ionii tripozitivi ai lantanidelor prezintă unele asemănări în comportarea lor chimică generală, cu cea mai mare parte a cationilor care îi însoțesc, există și reacții caracteristice acestora care permit separarea lor.

Astfel solubilitatea redusă a oxalaților lantanidelor în mediu acid, permite separarea lor de aproape toate celelalte elemente care le însoțesc, cu excepția toriului și uraniului (IV) ai căror oxalați sînt deasemenea greu solubili în mediu acid.

De asemenea solubilitatea redusă a unor săruri, și în special solubilitatea redusă în mediu acid a trifluorurilor lantanidelor, permite separarea acestora de elementele care le însoțesc, Toriul însoțește și în acest caz lantanidele, deoarece fluorura de toriu prezintă o comportare analogă fluorurilor elementelor lantanide.

Prin folosirea în mod succesiv sau selectiv a acestor reacții, lantanidele pot fi separate de elementele care le însoțesc, cu excepția toriului.

Datorită faptului că dintre elementele însoțitoare, toriul se apropie în cea mai mare măsură prin comportarea lui chimică de lantanide, separarea acestui element este o problemă mai dificilă. Cu toate acestea, folosirea judicioasă a diferențelor existente în proprietățile unor combinații (de exemplu oxalați, fluoruri, sulfați etc.) în condiții convenabil alese, permite separarea cantitativă a lantanidelor de toriu.

Pe lîngă metodele menționate la capitolul „Prelucrarea chimică a mineralelor", separarea toriului poate fi realizată și prin alte metode dintre care pot fi menționate: proprietatea oxalatului de toriu de a fi mai ușor solubil în exces de oxalat alcalin decît oxalații lantanidelor; diferența de bazicitate dintre hidroxizii acestor elemente (hidroxidul de toriu este mai puțin bazic decît hidroxizii lantanidelor); precipitarea unor săruri de toriu greu solubile ca ThP_2O_7, $Th(IO_3)_4$ etc., în condiții în care precipitarea lantanidelor este împiedicată. Nici unul din aceste procedee însă nu permite o separare completă.

Indepărtarea toriului poate fi realizată deasemenea prin extracție selectivă. Astfel din soluție azotică toriul poate fi extras cu TBP sub forma speciei $Th(NO_3)_4 \cdot (TBP)_2$; iar din soluție sulfurică cu amine superioare sub formă de [*amină*.H]$_2$ [$Th(SO_4)_3$].

12.2.4.1. SEPARAREA LANTANIDELOR ÎNTRE ELE

Separarea elementelor lantanide între ele a fost privită ca una dintre cele mai dificile probleme ale chimiei anorganice clasice.

Cele 15 elemente de la lantan la luteţiu, la care se adaugă itriul și uneori scandiul, se caracterizează prin proprietăți fizice și chimice foarte asemănătoare. Dacă pentru lantan și luteţiu, diferențele între diversele proprietăți ca solubilitățile și temperaturile de descompunere termică ale sărurilor lor, *p*H-urile de precipitare ale hidroxizilor etc., pot fi relativ mari, între două lantanide adiacente acestea sînt de cele mai multe ori extrem de mici, ceea ce face foarte dificilă separarea lor.

Pînă relativ recent singurele tehnici disponibile pentru separarea lantanidelor au fost: cristalizarea fracționată (mai ales a sulfaților dubli), precipitarea fracționată și separarea pe baza schimbării valenței (reducere și oxidare).

Deși aceste metode au condus la unele rezultate în separarea lantanidelor ușoare ele au fost mult mai puțin eficiente pentru obținerea în stare pură a lantanidelor grele.

Prin desvoltarea tehnicii de separare prin extracție cu solvenți și a cromatografiei cu schimbători de ioni, procedeele menționate mai sus au devenit, cu puține excepții, învechite, iar separarea lantanidelor a încetat să mai fie privită ca o problemă dificilă.

Creșterea considerabilă în ultimul timp a producției acestor elemente, a stimulat desvoltarea cercetărilor în domeniul metodelor lor de separare. Există numeroase cărți și articole monografice care se ocupă cu problema separării acestor elemente. Pe lîngă aceasta literatura de specialitate înscrie an de an un număr de lucrări consacrate acestui domeniu. Datorită acestui fapt în cele ce urmează vor fi descrise în special metodele moderne de separare, insistîndu-se asupra ultimelor îmbunătățiri aduse iar dintre metodele clasice vor fi indicate numai acelea care prezintă încă o anumită importanță practică.

Este de menționat faptul că nu toate metodele de separarea care au fost elaborate și studiate în ultimul timp au găsit aplicații practice importante, fie datorită faptului că acestea sînt mai puțin eficiente decît altele, fie că produsul separării este obținut într-o formă din care este greu de recuperat.
Printre acestea pot fi menționate: cromatografia pe hîrtie și în strat subțire, electrofreza și altele.

Diversele metode elaborate în vederea separării lantanidelor se bazează pe variația unei proprietăți a compușilor lor care prezintă o diferență suficientă de la un element la altul. În tabelul 12.9 sînt indicate proprietățile lantanidelor, a căror variație dealungul seriei a permis elaborarea unor metode de separare.

Tabelul 12.9

Proprietățile lantanidelor pe care se bazează metode de separare

Proprietatea	Procedeu de separare
Valența	Oxido — reducerea
Solubilitatea	Precipitarea
Coeficientul de temperatură al solubilității	Cristalizarea
Coeficientul de repartiție	Repartiție lichid — lichid
Coeficientul de schimb ionic	Schimbători de ioni
Tensiune de vapori	Distilare — sublimare
Presiune de descompunere	Descompunerea termică
Magnetismul ionilor	Separarea în cîmp magnetic
Viteza de reacție	Transformare chimică
Viteza de deplasare a ionilor	Electroforeza
Constanta de stabilitate a combinațiilor complexe	Împreună cu alte procedee de separare (de exemplu 2, 3, 4, 5)

Toate metodele de separare indicate în acest tabel au fost aplicate în laborator, la scară industrială însă numai primele cinci.

Separarea prin cristalizare fracționată. Cristalizarea fracționată reprezintă cea mai veche metodă de separare a lantanidelor și multă vreme singura folosită.

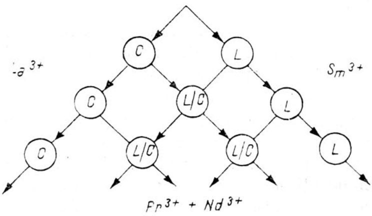


Fig. 12.6. Schema separării lantanidelor prin cristalizare fracționată

Pentru separarea lantanidelor prin această metodă, a fost folosită o varietate mare de compuși ai acestor elemente, săruri simple ca: bromați, sulfați, azotați, acetați, formiați, acetilacetonați etc, ca și săruri duble cum sînt: azotați și sulfați dubli.

Schema separării lantanidelor prin cristalizare fracționată este reprezentată în fig. 12.6 pentru cazul separării ionilor La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+} și Sm^{3+} prin cristalizarea azotaților lor dubli $Ln(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$. Soluția conținînd aceste săruri este supusă evaporării pînă în momentul în care, la răcire cristalizează aproximativ 50% din cantitatea de săruri dizolvate. După separare, cristalele sînt dizolvate într-o nouă cantitate de solvent și procesul de evaporare, cristalizare și separare este repetat. Prima soluție mamă este supusă evaporării iar cristalele separate sînt dizolvate în a doua soluție mamă și în modul acesta procesul este continuat.

Dacă amestecarea soluției mamă și a cristalelor se face pe bază de analiză, în așa fel încît să se amestece fracțiuni asemănătoare, se realizează o eficiență mai mare în separare.

Cu creșterea masei atomice, factorii de separare scad, astfel încît pentru separarea a două lantanide grele adiacente sînt necesare pînă la 30 000 etape succesive. Datorită acestui fapt, deși necesită o aparatură foarte simplă și poate conduce la produse pure, fiind extrem de laborioasă, metoda cristalizării fracționate, a fost părăsită.

Separarea prin precipitare fracționată. Separarea lantanidelor prin precipitare fracționată se poate realiza după una din variantele:

— precipitarea hidroxizilor (precipitare bazică);

— precipitarea diverselor săruri (fără formare de combinații complexe);

— precipitarea în prezență de agenți complexanți.

Separarea lantanidelor prin precipitarea hidroxizilor lor se bazează pe faptul că pH-ul de precipitare al acestora scade cu numărul atomic. Astfel, dacă la o soluție diluată, slab acidă conținînd azotații lantanidelor se realizează o creștere progresivă a *p*H-ului (prin adăugarea unei soluții de hidroxid

alcalin, soluţie de amoniac sau amoniac gazos diluat cu aer) lantanidele se separă în ordinea bazicităţii crescînde, adică a masei atomice descrescînde (primul, hidroxidul de luteţiu, ultimul, cel de lantan).

Între *p*H-urile de precipitare ale elementelor extreme lantan şi luteţiu, există o diferenţă de două unităţi *p*H. Această diferenţă însă este insuficientă pentru a asigura obţinerea majorităţii lantanidelor în stare pură. Datorită acestui fapt varianta menţionată nu permite decît îmbogăţiri şi separări de grupe de elemente, care simplifică fără îndoială separările ulterioare. Uneori îmbogăţirea realizată după o singură fracţionare este suficientă. De cele mai multe ori însă fiecare din aceste fracţiuni este dizolvată şi fracţionată din nou, ajungîndu-se astfel la o schemă asemănătoare celei indicate pentru cristalizare fracţionată.

În procedeul precipitării fracţionate, nu se poate realiza în general efectul de separare calculat teoretic pe baza produselor de solubilitate ale hidroxizilor respectivi. Aceasta este o consecinţă a faptului că în locul în care se adaugă agentul de precipitare, se realizează o concentraţie mai mare a acestuia.

Datorită acestui fapt este mai indicat să se efectueze precipitarea hidroxizilor prin producerea ionilor hidroxil în mediu de reacţie (prin hidroliză sau electroliză). Acest procedeu asigură o creştere mult mai înceată şi mai uniformă a concentraţiei ionilor hidroxil permiţînd astfel un control mult mai bun al procesului de fracţionare.

În acelaşi mod poate fi realizată precipitarea fracţionată a lantanidelor sub formă de carbonaţi sau oxalaţi. Astfel de exemplu formarea ionului carbonat în mod omogen, prin hidroliza ureei, sau a ionului oxalat prin hidroliza oxalatului de metil, conduce la rezultate mult mai bune, decît simpla adăugare a soluţiei unui carbonat sau oxalat solubil.

Cu toate acestea precipitarea succesivă a diverselor săruri greu solubile ale lantanidelor (oxalaţi, carbonaţi, benzoaţi, sulfaţi dubli etc.) nu conduce la rezultate bune în separarea acestor elemente.

Faţă de variantele menţionate, separarea în mediu complexant prezintă unele avantagii. Acestea apar ca o consecinţă a asocierii procesului de precipitare cu acela de formare a combinaţiei complexe, care induce o gamă mult mai largă de variaţii.

Principiul pe care se bazează această variantă constă în următoarele. Combinaţiile greu solubile ale lantanidelor (de exemplu oxalaţi, carbonaţi etc.) pot fi aduse în soluţie în prezenţa unui agent de complexare. În aceste condiţii proprietăţile cationice obişnuite ale lantanidelor fiind mascate, acestea pot fi menţinute în soluţie chiar în prezenţa unui agent de precipitare cum este anionul oxalat, fluorură, sulfat. Pornind de la o astfel de soluţie, în care ionii complecşi ai lantanidelor se găsesc în prezenţa unui agent de precipitare şi provocînd o scădere progresivă a *p*H-ului soluţiei prin adăugare de acid, are loc distrugerea succesivă a ionilor complecşi în ordinea stabilităţii lor

crescînde (ionii complecşi mai puţin stabili se vor distruge primii). În felul acesta ionii tripozitivi ai lantanidelor îşi recapătă proprietăţile lor cationice şi în prezenţa agentului de precipitare existent în soluţie, se vor separa unii după alţii sub forma combinaţiei lor greu solubile.

Faţă de precipitarea simplă această variantă prezintă avantajul de a reduce considerabil antrenarea prin coprecipitare, astfel încît contaminarea unei fracţiuni cu elementele fracţiunilor următoare este în acest caz mult mai puţin însemnată. Aceasta este o consecinţă a faptului că ionii încă complexaţi nu prezintă decît o tendinţă redusă de a participa la reacţia de precipitare.

Deoarece stabilitatea combinaţiilor complexe ale lantanidelor prezintă diferenţe însemnate de la un element la altul, separarea pe această cale poate fi foarte selectivă, dacă *p*H-ul soluţiei este bine controlat şi agentul de complexare bine ales.

Cele mai bune rezultate în procesul de separare este de aşteptat să se obţină în condiţiile în care elementului, care formează ionul complex cel mai puţin stabil (constanta de stabilitate cea mai mică), îi corespunde sarea simplă cea mai greu solubilă (cel mai mic produs de solubilitate).

Cu toate acestea, datorită faptului că variaţia constantelor de stabilitate ale combinaţiilor complexe este în marea majoritate a cazurilor mult superioară aceleia a produsului de solubilitate, se pot obţine rezultate bune chiar dacă nu sînt realizate condiţiile menţionate.

Separarea prin schimbarea valenţei. *(Separări bazate pe oxidare şi reducere).* Proprietatea unor lantanide de a funcţiona în alte stări de valenţă decît cea caracteristică grupei, a fost folosită pentru separarea acestora, de lantanidele pentru care trivalenţa reprezintă singura stare de oxidare stabilă. Reducerea sau oxidarea unor lantanide tripozitive, permite separări mult simplificate şi specifice, caracterizate prin factori de separare deosebit de favorabili. În astfel de sisteme este în general suficientă o singură operaţie de separare sau cel mult repetarea de două ori a acesteia pentru a se obţine produşi puri. Separarea lantanidelor pe această cale este însă limitată practic la *ceriu* (IV) şi *europiu* (II), deşi sînt descrise încercări de separare şi pentru celelalte lantanide tetra- respectiv divalente.

Iniţial aplicată în această formă simplă, care folosea numai proprietăţile chimice ale speciilor oxidate respectiv reduse, metoda a fost ulterior asociată, aşa cum se va vedea şi în cele ce urmează, cu tehnici noi de separare (extracţie cu solvenţi, schimbători de ioni) ceea ce a permis obţinerea unor rezultate mult mai bune în separare.

Astfel de exemplu, ceriul (IV) de puritate 99%, poate fi separat din soluţia conţinînd ionii tripozitivi ai celorlalte lantanide, printr-o singură operaţie de separare. Este important de menţionat faptul că nici o altă metodă nu conduce la o separare completă. Oxidarea ceriului în soluţie apoasă poate fi uşor realizată fie pe cale electrochimică fie chimică folosind ca agenţi oxi-

danți: bromați, permanganați hipocloriți alcalini sau ozon. Din această soluție ceriul (IV) poate fi separat de celelalte lantanide prin mai multe metode, care se bazează pe diferența în comportarea speciei ceriu (IV) față de ionii tripozitivi ai lantanidelor. Dintre acestea pot fi menționate:

— Precipitarea selectivă a hidroxidului de ceriu (IV), $Ce(OH)_4$ la *p*H cuprins între trei și patru.

— Cristalizarea selectivă a combinației $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ din soluție concentrată în acid azotic.

— Extracția selectivă a ceriului (IV) într-un mediu neapos. Ca extractanți pot fi folosiți: dietileter, hexone, tri-n-butil-fosfat, (TBP), β-dicetone etc. Astfel de exemplu TBP extrage ceriul (IV) împreună cu toriu din mediu apos. Spre deosebire de toriu însă, ceriul este reextras în fază apoasă sub forma speciei ceriu (III), la tratarea fazei organice cu o soluție de azotit de sodiu.

Tenoil trifluoroacetona (TTA) în xilen, extrage ceriul tetravalent din soluție sulfurică conținînd un agent oxidant (de exemplu bromat sau bicromat de potasiu) pentru a menține ceriul sub forma speciei tetravalente, ușor extractibilă. Din faza organică, ceriul este reextras cu o soluție de acid azotic.

Pe această cale ceriul poate fi separat de toate celelalte lantanide ca și de cele mai multe actinide.

Ceriul (IV) poate fi ușor separat de celelalte lantanide și folosind adsorbția lui puternică, din soluție azotică, pe o rășină de tip anionit. Deoarece ceriul (IV) este ușor redus de rășină și eluat ca ceriu (III), separarea pe această cale este efectuată în prezența unui agent oxidant. Pentru eluarea ceriului, astfel separat de celelalte lantanide și alți ioni metalici, caracterizați prin coeficienți de distribuție mici în condițiile de lucru (soluție concentrată de acid azotic), se întrebuințează soluții diluate de acid clorhidric sau azotic.

Deoarece compușii praseodimului (IV) și ai terbiului (IV) sînt mult mai puțin stabili în soluție apoasă, posibilitatea de separare pe această cale a elementelor menționate este mult limitată, oxidarea fiind realizată în topitură.

În acest sens poate fi menționată separarea parțială a praseodimului și a terbiului de lantanidele pentru care trivalența este singura stare de oxidare stabilă, prin oxidare în stare de topitură cu oxigen, azotați sau clorați. În aceste condiții praseodimul și terbiul conduc la oxizii nestoichiometrici Pr_6O_{11} și Tb_4O_7 iar celelalte lantanide prezente conduc la oxizii Ln_2O_3. Separarea se bazează pe faptul că oxizii de forma Ln_2O_3, mult mai bazici sînt extrași cu soluții acide.

După cum s-a menționat și cu altă ocazie, lantanidele divalente prezintă o comportare analogă metalelor alcalino-pămîntoase. Dintre proprietățile caracteristice acestor specii importante din punctul de vedere considerat este solubilitatea redusă a sulfaților lor.

Astfel europiul divalent, obținut prin reducerea electrolitică, poate fi separat de celelalte lantanide tripozitive, prin precipitare sub formă de sulfat, $EuSO_4$. Precipitarea se realizează în prezența unei cantități controlate de ion sulfat și în prezența ionilor Ba^{2+} ca suport, dacă concentrația este mică. De obiceiu operația se repetă de cîteva ori.

Prin folosirea metodelor de extracție cu solvenți și a schimbătorilor de ioni, se obțin rezultate deosebit de bune în separarea europiului divalent de lantanidele trivalente, separări caracterizate prin factori de separare de ordinul 10^6. Problema principală în aceste procedee se separare este menținerea europiului în stare divalentă.

Separarea prin extracție cu solvenți. Primele studii efectuate asupra separării lantanidelor prin extracție cu solvenți au fost puțin promițătoare.

Prin folosirea *tri-n*-butilfosfatului ca extractant al ionilor tripozitivi ai lantanidelor din soluții de acid azotic, tehnica extracției cu solvenți s-a impus ca una dintre cele mai utile și mai eficiente în separarea lantanidelor.

Cercetările efectuate în acest domeniu în ultima perioadă au fost orientate asupra extractanților pe bază de fosfor, asupra folosirii aminelor terțiare și cuaternare cu catenă lungă ca extractanți anionici ca și asupra dezvoltării unei tehnici noi de separare, cromatografia de extracție, aplicată cu succes pentru prima dată de către *Siekierski* și *Kotlinska*.

Folosirea unor extractanți cu mare selectivitate ca și îmbunătățirile adusei metodei, au făcut din extracția cu solvenți o rivală serioasă a tehnicii de separare prin schimbători de ioni, în separarea lantanidelor și actinidelor adiacente.

Principiile și practica detaliată a separării lantanidelor prin extracție cu solvenți fac obiectul a numeroase lucrări. Datorită acestui fapt, în cele ce urmează vor fi prezentate numai cîteva aspecte ale variantelor menționate, ca și posibilitățile lor de aplicare.

Principiul metodei constă în extragerea unui element dat, dintr-un lichid *A*, în care acesta se găsește dizolvat sub forma unei săゃri, într-un lichid *S*, nemiscibil cu primul. Din cauza caracterului pronunțat ionic al compușilor acestor elemente, lichidul *A* este în general o soluție apoasă, iar lichidul *S*, un solvent sau un amestec de solvenți organici, în care unul are rolul de extractant.

Schimbul lichid-lichid se poate realiza fie în mod discontinuu, prin agitarea apoi decantarea celor două soluții, fie în mod continuu, prin circulare în contracurent a celor două faze (apoasă și organică).

La echilibru, sarea metalului respectiv este distribuită între cele două faze, într-un mod determinat de solubilitatea ei în fiecare fază. Orice echilibru de distribuție:

$$\mathrm{Ln}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{Ln}(org)$$

este caracterizat printr-un factor de distribuție determinat de raportul concentrației unei specii în fază organică, față de concentrația ei în fază apoasă.

Pentru două lantanide, factorul de separare este dat de raportul factorilor de distribuţie definiţi mai sus. Valoarea raportului de distribuţie depinde atît de natura anionului cît şi a solventului.

Extracţia cationilor metalici, cel puţin atunci cînd aceştia se găsesc în concentraţie mică, cu diverşi extractanţi, urmează în general o reacţie simplă de schimb ionic, pentru care motiv aceştia sînt denumiţi şi schimbători lichizi de cationi.

Dintre extractanţii folosiţi la separarea lantanidelor între ele pot fi menţionaţi: eteri, cetone, alcooli, β-dicetone etc., ca şi extractanţi pe bază de fosfor.

Din examinarea datelor referitoare la posibilităţile de separare ale lantanidelor folosind extractanţii menţionaţi se desprind următoarele:

Eterii, cetonele şi alcoolii, nu conduc la rezultate foarte bune. Cu excepţia extracţiei ceriului (IV), din soluţie acidă cu dietileter sau hexonă, nu sînt semnalate alte aplicaţii ale unor astfel de extractanţi.

Dintre β-dicetonele studiate în scopul folosirii lor la separarea lantanidelor, cele mai bune rezultate au fost obţinute cu tenoiltrifluoroacetona (TTA).

Astfel, o soluţie de TTA, în benzen, hexan sau xilen extrage lantanidele din soluţie apoasă la *p*H cuprins între 4,5 şi 7. În aceste condiţii însă, împreună cu elementele lantanide sînt extrase şi o serie de alte elemente printre care fierul (III), toriul, zirconiul, titanul, cuprul.

Conducînd extracţia în condiţii de *p*H diferit şi bine controlat, metoda devine aplicabilă pentru separarea celorlalte elemente. Astfel, din soluţie acetică la *p*H 1,5 TTA extrage toriul, elementele lantanide rămînînd în soluţie. Printr-o astfel de extracţie preliminară, în condiţii controlate, pot fi extrase şi alte elemente ca fierul (III) şi cuprul (II) cînd acestea sînt prezente.

După îndepărtarea elementelor menţionate, *p*H-ul fazei apoase este adus la 5—5,5, condiţii în care lantanidele pot fi extrase cu TTA.

A fost deasemenea studiată posibilitatea extragerii unor specii chelate (oxinaţi, cupferonaţi, naftenaţi, stearaţi etc.) din fază apoasă în diverşi solvenţi organici. Posibilităţile de aplicare ale acestora la separarea lantanidelor rămîn însă extrem de limitate.

Niciunul dintre extractanţii menţionaţi nu au condus la rezultate bune în separarea lantanidelor la scară mare.

Sistemele care s-au dovedit a fi extractanţi de mare selectivitate pentru separarea ionilor tripozitivi ai lantanidelor sînt compuşi organici care conţin fosfor. Aceştia aparţin următoarelor categorii: a) esteri ortofosfaţi neutri $(RO)_3PO$, organofosfonaţi $(RO)_2RPO$ sau oxizi de fosfine R_3PO, b) esteri ortofosfaţi monoacizi $(RO)_2(HO)PO$ şi acizi organofosfonici $(RO)(HO)RPO$; c) esteri ortofosfaţi diacizi $(RO)(HO)_2PO$ şi acizi organofosfonici $(HO)_2RPO$; d) diferiţi esteri pirofosfaţi, neutri şi acizi.

După cum se va arăta şi în cele ce urmează, unii dintre aceşti compuşi permit o separare deosebit de eficientă şi selectivă a lantanidelor şi actinidelor individuale.

În scopul folosirii acestor sisteme ca extractanți, au fost efectuate studii sistematice asupra solubilității compușilor lantanidelor în solvenți organici în funcție de natura sării (natura anionului), de numărul atomic al elementului, de natura solventului sau a amestecului de solvenți, de concentrația agentului extractant, de aciditatea fazei apoase.

Dintre extractanții menționați cel mai studiat a fost *tri-n*-butilfosfatul (TBP), care face parte din prima categorie și care s-a dovedit deosebit de eficient în separarea lantanidelor.

Studiile efectuate în acest sens au stabilit că extractibilitatea lantanidelor din soluții de acid azotic în *tri-n*-butilfosfat (TBP) crește cu numărul atomic. De asemenea, extractibilitatea unui element lantanid dat, crește în general, cu creșterea concentrației în acid, factorii de separare pentru lantanidele adiacente, la concentrații foarte mari în acid avînd valori cuprinse între 2,0 și 2,5.

Din soluție apoasă, azotații lantanidelor sînt extrași sub forma trisolvaților $Ln(NO_3)_3 \cdot 3TBP$:

$$Ln^{3+}_{aq} + 3NO^-_{3\,aq} + 3TBP_{org} \rightleftharpoons Ln(NO_3)_3(TBP)_{3(org)}$$

Folosirea tehnicii de extracție în contra curent cu TBP a permis separări la scară mare. Pe această cale a fost posibil să se obțină oxid de gadoliniu (de puritate mai mare decît 95%) dintr-un amestec de pămînturi rare.

Dintre esterii acizi ai acidului fosforic și fosfonic (care fac parte din cea de a doua categorie) propuși ca extractanți pentru elementele lantanide, acidul *bis*(2-etil hexil) fosforic (HDEHP) și acidul 2-etil hexil hidrogen fenil fosfonic (HEHΦP) s-au dovedit cei mai selectivi.

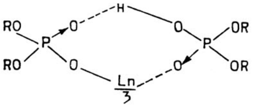
Factorii de separare realizați cu acești extractanți pentru lantanidele adiacente au valori aproape de 2,5.

În fază organică extractanții există sub formă de specii dimere, astfel încît echilibrul poate fi reprezentat ca:

$$Ln^{3+}_{aq} + 3(HA)_{2(org)} \rightleftharpoons Ln(HA_2)_{3(org)} + 3H^+_{aq} \quad (1)$$

$$[(HA)_2 = (HDEHP)_2]$$

Deși natura exactă a speciei extrase depinde de raportul reactanților structura chelatului $Ln(HA_2)_3$ ar putea fi reprezentată ca:



Studiile efectuate asupra separării lantanidelor pe această cale au urmărit să stabilească în primul rînd efectul produs de natura și concentrația ligan-

dului anionic din soluţia apoasă asupra factorilor de separare. Rezultatele obţinute au condus la concluzia că în sistemul HDEHP, coeficienţii cu distribuţie ai lantanidelor trec printr-un minim la concentraţii în acid azotic cuprinse între 4 şi 6 M, apoi cresc puternic. Un minim asemănător s-a observat şi la o concentraţie în acid clorhidric de 6 M. Variaţia observată în factorii de separare funcţie de natura ligandului anionic prezent în faza apoasă nu este surprinzătoare şi poate fi atribuită faptului că mecanismul extracţiei se modifică cu natura acestuia.

Cercetările efectuate în acest sens au stabilit că factorii de separare ai lantanidelor sînt ceva mai mari în soluţie apoasă de acid clorhidric decît în soluţie de acid azotic şi acid percloric. Aceste rezultate au fost interpretate în sensul că în sistemele menţionate pot avea loc deviaţii de la reacţia relativ simplă indicată prin ecuaţia (1). Aceste deviaţii sînt atribuite printre altele şi faptului că anionii prezenţi în faza apoasă formează combinaţii complexe care intră în concurenţă cu celelalte specii complexe existente în sistem.

O serie de alte cercetări au încercat să stabilească efectul solventului folosit în diluarea extractanţilor, asupra separării. Rezultatele obţinute conduc la concluzia că solventul nu poate fi considerat inert şi indică o corelare directă între coeficienţii de distribuţie şi constanta dielectrică a diluanţilor, în sensul că diluanţii polari par să împiedice formarea unei specii complexe extractibile şi în consecinţă extracţia are loc într-o măsură mai mică. Astfel s-a stabilit că în procesul de extracţie a americiului tripozitiv, cu acidul HDEHP, coeficienţii de distribuţie descresc în funcţie de natura diluantului, în următoarea ordine: *iso-octan* > *ciclohexan* > *tetraclorură de carbon* > *toluen* > > *benzen* > *cloroform*.

Pe baza datelor existente se poate aprecia că acidul (2-etil, hexil) fosforic (HDEHP) conduce la rezultate mai bune în separarea lantanidelor decît *tri-n-butil* fosfatul. Acest lucru ar putea fi atribuit comportării lui ca agent de chelare, care accentuează diferenţele în proprietăţile lantanidelor adiacente.

Datorită acestui fapt acidul HDEHP este extractantul folosit pentru separări la scară mare.

Cu ajutorul acidului HDEHP, se poate realiza deasemenea separarea lantanidelor trivalente de actinidele trivalente din soluţie de acid clorhidric. Separarea se bazează pe faptul că lantanidele formează clorocomplecşi mai puţin stabili decît homologii lor actinidici şi în consecinţă prezintă o tendinţă mult mai mare de a trece în faza organică.

Pe lîngă variantele metodei de extracţie cu solvenţi discutate, care folosesc schimbători lichizi de cationi, separarea lantanidelor se poate realiza şi cu ajutorul schimbătorilor lichizi de anioni. Dintre aceştia pot fi menţionate în primul rînd alkilaminele terţiare şi cuaternare cu lanţ lung.

Reacţia de schimb între o amină terţiară şi complecşii anionici formaţi în soluţie apoasă poate fi reprezentată prin ecuaţia:

$$(n-3)(R_3\mathrm{NH}^+ \ldots X^-)_{org} + MX_{n,aq}^{-(n-3)} \rightleftharpoons [(R_3\mathrm{NH}^+)_{n-3} \ldots MX_n^{-(n-3)}]_{org} + \\ + (n-3)X_{aq}^-$$

unde n este egal cu numărul liganzilor anionici monovalenţi coordinaţi la ionul metalic.

Printre factorii care guvernează aceste interacții pot fi menționați, aciditatea fazei apoase, concentrația ligandului, echilibrele de hidratare care se stabilesc în faza apoasă, polaritatea diluantului, lungimea și ramificația grupelor alchil prezente în amină.

Pentru ca separarea lantanidelor pe această cale să conducă la rezultate bune, combinația complexă care se formează în soluție apoasă trebuie să reprezinte o specie anionică stabilă a ionului metalic respectiv.

Ținînd seama de particularitățile electronice ale ionilor tripozitivi ai lantanidelor în ceea ce privește capacitatea lor de a forma combinații complexe, se ajunge la concluzia că numărul liganzilor convenabili pentru formarea unor combinații complexe anionice extractibile pe această cale este relativ limitat. Dintre aceștia cei mai indicați sînt anionii clorură, azotat, tiocianat, anioni ai aminoacizilor și ai acizilor hidroxicarboxilici.

Separările prin extracție cu amine, folosind drept agenți de complexare anioni de tipul celor menționați sînt complet analoge separărilor cu rășini schimbătoare de anioni și au fost deduse din acestea.

Pentru ca separarea diverselor elemente prin extracție să conducă la rezultatele dorite sînt în general necesare multe stagii de extracție.

Cromatografia de extracție, o altă variantă a metodei, permite realizarea într-un mod simplu, a unui număr mare de stagii de extracție. În această variantă extractantul este adsorbit pe suprafața unei pulberi poroase fine care formează stratul unei coloane cromatografice. Încărcarea coloanei cu ionii metalici care urmează să fie separați, eluarea, colectarea fracțiunilor și alte operații sînt analoge celor din cromatografia cu schimbători de ioni. La trecere prin stratul coloanei, ionii metalici sînt distribuiți de mai multe ori între faza apoasă mobilă și faza organică staționară, de unde rezultă numărul mare de stagii de extracție.

Drept faze staționare, sînt folosite în mod frecvent compuși organofosforici ca acidul *bis*(2-etilhexil)fosforic (HDEHP) și *tri-n*-butilfosfatul (TBP). Au fost deasemenea recomandate în acest scop amine cu catenă lungă ca trioctilamina și acidul dinonilnaftalensulfonic.

Ca suporți pentru aceste faze staționare pot fi folosite substanțe ca: kiselgur siliconizat, policloro-trifluoroetan, silicagel, hîrtie de filtru etc.

Drept fază mobilă se folosesc în special soluții apoase conținînd acid azotic, clorhidric sau percloric.

Folosind acidul HDEHP ca fază staționară se obțin factori de separare de aproximativ 2.5 între lantanide adiacente, mai buni decît aceia obținuți prin tehnica schimbătorilor de ioni folosind α-hidroxiisobutirat ca agent complexant.

Independent de natura fazei staționare, elementele lantanide sînt eluate în ordinea creșterii numărului atomic, adică lantanul primul iar lutețiul ultimul. Aceasta, este ordinea inversă față de aceea observată prin cromatografia cu schimbători de ioni.

Un desavantaj al acestei tehnici constă în capacitatea relativ mică a coloanei conținînd faza staționară. Capacitatea unei coloane de extracție este de aproximativ patru pînă la zece ori mai mică decît aceea a unei coloane cu schimbători de ioni solizi, de aceeași mărime. Datorită acestui fapt, tehnica respectivă nu este convenabilă pentru separarea unor macrocantități ale acestor elemente, cum este metoda obișnuită a schimbătorilor de ioni.

Cu toate acestea, exactitatea acestei tehnici, factori de separare în general mari pentru lantanidele adiacente fac din aceasta, metoda cea mai indicată pentru separarea curentă a cantităților de micrograme ale perechilor de lantanide adiacente.

Cromatografia de extracție este aplicată acum tot mai mult la separarea rapidă a izotopilor de viață scurtă ai lantanidelor.

Separarea lantanidelor prin metoda schimbătorilor de ioni. Principiile și practica separării prin tehnica schimbătorilor de ioni sînt bine cunoscute, și literatura de specialitate oferă numeroase lucrări în acest sens. Cercetările efectuate în ultima perioadă au adus o serie de îmbunătățiri mai ales în direcția măririi capacității coloanelor prin dezvoltarea teoriilor care guvernează procesele care au loc în coloana cromatografică ca și prin perfecționarea procedeului care folosește agenți de complexare.

Separarea ionilor tripozitivi ai lantanidelor prin tehnica schimbătorilor de ioni se bazează în principiu pe faptul că descreșterea volumului ionic al acestora cu numărul atomic, determină o creștere în același sens a energiei de coordinare. Ca o consecință a acestui fapt raza ionilor tripozitivi hidratați, crește cu numărul atomic. Deoarece fixarea cationilor pe rășină se realizează prin atracția electrostatică a ionilor hidratați de către pozițiile negative ale acesteia, este de așteptat ca afinitatea lantanidelor pentru rășină să scadă cu creșterea razei ionului lor hidratat.

În general afinitățile lantanidelor tripozitive pentru un schimbător de ioni dat, sînt foarte asemănătoare. Datorită acestui fapt, primele încercări efectuate în scopul separării ionilor tripozitivi ai lantanidelor fixați pe o rășină de tip cationit prin eluare cu soluția unui cation simplu au rămas fără rezultat. Eficacitatea unei asemenea operații rămîne limitată chiar dacă s-ar opera pe coloane mari, condiții în care, prin repetarea procesului de schimb în diverse zone, separarea ar putea fi îmbunătățită.

Cu toate acestea, observația deosebit de importantă, că prezența unui agent complexant, în general agent de chelare, în soluția de eluare, conduce la rezultate mult mai bune, a făcut ca tehnica schimbătorilor de ioni să se impună pe primul plan. În aceste condiții separarea este rezultatul suprapunerii a două efecte, acțiunea rășinii și acțiunea agentului de complexare.

Fără îndoială că cele mai bune rezultate se obțin în condițiile în care cele două efecte acționează în același sens, adică lantanidele cu cea mai slabă afinitate pentru rășină, formează cele mai stabile combinații complexe. Aceste elemente vor prezenta astfel o tendință dublă de a trece în soluție și în consecință se vor concentra în capul benzii de eluție.

Chiar dacă cele două efecte nu sînt concordante, se pot obține totuși rezultate bune. Aceasta datorită faptului că eficacitatea unei astfel de separări depinde într-o măsură mai mare de diferențele în stabilitatea combinațiilor complexe formate de ionii metalici cu agentul de complexare decît de selectivitatea rășinii.

Datorită acestui fapt, elementul cu cea mai mare afinitate pentru agentul de complexare va prezenta cea mai accentuată tendință de a trece în soluție și în consecință va fi eluat primul.

În această variantă, separarea lantanidelor constă în principiu în eluarea ionilor tripozitivi fixați pe o rășină de tip cationit cu soluția conținînd agentul de complexare și colectarea fracționată a eluatului.

Numărul agenților de chelare, care pot fi întrebuințați în acest scop este limitat de faptul că stabilitatea chelaților formați cu ionii tripozitivi ai lantanidelor trebuie să fie cuprinsă între anumite limite. Acest lucru trebuie înțeles în sensul că stabilitătea celaților nu trebuie să fie prea mare, mai ales atunci cînd pentru realizarea unei separări eficiente se impune un schimb rapid.

Dintre agenții de complexare studiați în acest scop, acizii α-hidroxicarboxilici și sărurile lor (și în special acidul α-hidroxiizobutiric, HIBUT) și acizii aminopoliacetici și sărurile lor (în special acidul etilendiamintetraacetic EDTA), au condus la cele mai bune rezultate în separarea amestecurilor de lantanide.

Fiecare dintre acești agenți de chelare, formează cu lantanidele mai multe specii de ioni complecși, a căror compoziție depinde în special de valoarea p-H-ului.

În cele ce urmează vor fi descrise etapele importante care au loc în procesul de separare al lantanidelor, folosind ca eluent o soluție de citrat de amoniu, unul dintre primii agenți de complexare folosiți în acest scop. Soluția conținînd ionii tripozitivi ai lantanidelor în general slab acidă și destul de diluată, este lăsată să treacă printr-o coloană cu rășină de tip cationit, cînd are loc fixarea ionilor în urma unei reacții de forma:

$$Ln^{3+}_{(S)} + 3H^{+}_{(R)} \rightleftharpoons Ln^{3+}_{(R)} + 3H^{+}_{(S)}$$

Se procedează apoi la eluare, prin alimentarea coloanei cu soluția conținînd agentul complexant în același sens cu fixarea. În aceste condiții distribuția cationilor Ln^{3+} și NH_4^+ între faza rășină și faza apoasă, dată de ecuația:

$$Ln^{3+}_{(R)} + 3NH^{+}_{4(S)} \rightleftharpoons 3NH^{+}_{4(R)} + Ln^{3+}_{(S)}$$

va fi rezultatul celor două efecte: afinitatea cationilor pentru rășină și pentru agentul de complexare. Deoarece raza ionilor hidratați crește de la lantan la lutețiu, primul element va fi reținut mai puternic de rășină în timp ce lutețiul mai slab reținut este eluat primul.

Complexarea lantanidelor tripozitive de către agentul complexant prezent în eluent, este controlată de reacția:

$$Ln^{3+} + 2\,Cit^{3-} \rightleftharpoons Ln(Cit)_2^{3-}$$

(În aceste condiții numai specia Ln $(Cit)_2^{3-}$ este prezentă în soluție în proporție importantă).

Datorită faptului că stabilitatea anionilor complecți astfel formați, crește cu numărul atomic, lantanul va fi eluat cel din urmă, iar lantanidele grele vor fi eluate primele. Cînd soluția conținînd ionii complecși ajunge în următoarea zonă de schimb ionic, care se găsește încă sub formă acidă, valoarea pH-ului scade, ceea ce determină distrugerea parțială a ionilor complecși. Ionii Ln^{3+}, deveniți liberi, trec din nou pe rășină.:

$$Ln(Cit)_2^{3-} + 6H^+_{(R)} \longrightarrow Ln^{3+}_{(R)} + 2H_3Cit$$

Din cauza diferenței existente în stabilitatea ionilor complecși primii care vor intra într-o astfel de reacție este de așteptat să fie ionii cu cea mai mică stabilitate. Repetarea acestui proces pe toată lungimea coloanei face să progreseze separarea.

Datorită diferenței în afinitatea pentru ligandul citrat, în banda lantanidelor separarea are loc conform reacției:

$$Ln_a(Cit)_2^{3-} + Ln^{3+}_{b(R)} \longrightarrow Ln_b(Cit)_2^{3-} + Ln^{3+}_{a(R)}$$

ceea ce determină deplasarea benzii în josul coloanei. Pe baza celor menționate se poate afirma că elementul cu cea mai mare afinitate pentru agentul de complexare, va manifesta o tendință pronunțată de a trece în faza soluție și de aceea va fi eluat primul.

Eluția celorlalți ioni Ln^{3+} va urma în general, ordinea afinităților lor individuale pentru agentul complexant. Din cauza capacității totale scăzute a unui astfel de sistem, procedeul cu citrat de amoniu este puțin avantajos din punct de vedere economic, și în general numai rar folosit în momentul de față.

Cu toate acestea merită să fie menționat faptul că prin folosirea acestui agent de complexare, care a permis în anul 1947 prima separare a lantanidelor, tehnologia schimbătorilor de ioni și chimia elementelor lantanide, au cunoscut un avînt deosebit.

Dintre acizii aminopolicarboxilici, rezultate foarte bune în separarea lantanidelor au fost obținute cu acidul etilendiamintetraacetic (EDTA). Acesta formează cu lantanidele tripozitive, într-un domeniu mare de pH chelați de tip 1:1, ale căror stabilități prezintă o variație importantă de la un element la altul (constantele de stabilitate ale chelaților respectivi variază de la $10^{14,72}$ pentru lantan la $10^{19,65}$ pentru lutețiu). Cu toate acestea datorită solubilității scăzute a acidului liber H_4EDTA și a speciilor HLnEDTA, care

pot precipita în mediu acid fie pe rășină fie în interiorul rășinii, folosirea acestui agent complexant în sistemele ciclu-H impune anumite precauții care fac procedeul mai puțin eficient.

Sarea de amoniu a acidului α-hidroxiizobutiric este unul dintre eluenții cei mai convenabili și mai mult folosiți, pentru separarea elementelor pămînturi rare. Acesta este superior atît altor acizi α-hidroxicarboxilici ca acid lactic sau citric, cît și acidului EDTA.

12.2.5. OBȚINEREA LANTANIDELOR ÎN STARE METALICĂ

Obținerea lantanidelor în stare metalică este în general o operație dificilă, care a făcut obiectul unui număr mare de lucrări. Dintre dificultățile legate de acest proces pot fi menționate caracterul reducător al lantanidelor metalice, reactivitatea lor mare în stare topită ca și punctele lor de topire relativ ridicate (de la 798 la 1675°C).

Ansamblul acestor proprietăți limitează metodele care pot fi folosite în acest scop la reducerea electrolitică în topitură și reducerea metalotermică a oxizilor sau halogenurilor elementelor respective (reactivitatea lantanidelor în stare metalică exclude posibilitatea electrolizei soluțiilor apoase, iar datele limitate existente referitoare la electroliza în solvenți neapoși nu par încurajatoare).

O problemă importantă legată de obținerea lantanidelor în stare metalică, a fost aceea a materialului pentru confecționarea celulelor respectiv creuzetelor, material care trebuie să reziste la acțiunea lantanidelor în stare topită. Datorită acestui fapt mult timp obținerea lantanidelor în stare metalică pe cale electrolitică a fost limitată la primii membri ai seriei, cu puncte de topire mai joase. Contaminarea metalului cu materialul din care este confecționată celula electrolitică nu poate fi însă complet evitată.

Întrebuințarea în acest scop a tantalului metalic, puțin solubil în lantanide topite, a permis obținerea unor produși de puritate mai mare.

Materia primă folosită în obținerea lantanidelor în stare metalică sînt oxizii și mai ales fluorurile anhidre. Acestea din urmă sînt preferate triclorurilor, datorită stabilității lor în aer (chiar în aer umed) și ușurinței de obținere în stare anhidră.

Reducerea halogenurilor cu un metal alcalin sau alcalino-pămîntos, reprezintă o metodă generală pentru obținerea lantanidelor în stare metalică, cu excepția samariului, europiului și iterbiului, care în aceste condiții conduc la dihalogenurile respective:

$$\mathrm{Ln}X_3 + 3M \longrightarrow \mathrm{Ln} + 3MX$$

$$\mathrm{Ln}X_3 + M \longrightarrow \mathrm{Ln}X_2 + MX \quad (\mathrm{Ln} = \mathrm{Sm,\ Eu,\ Yb}).$$

Ca agenți reducători au fost folosite inițial metalele alcaline, apoi alcalino-pămîntoase (magneziu, calciu, bariu).

Folosirea calciului metalic ca agent reducător, a permis obținerea la scară de laborator a tuturor lantanidelor cu excepția samariului, europiului și iterbiului. Materia primă folosită în acest scop au fost clorurile pentru lantanidele ușoare și fluorurile pentru lantanidele grele. Folosirea fluorurilor în acest ultim caz este mai indicată, datorită faptului că acestea sînt mai puțin volatile decît clorurile la temperatura la care are loc reacția.

Samariul, europiul și iterbiul pot fi obținute în stare metalică prin reducerea oxizilor lor Ln_2O_3, cu lantan metalic

$$Sm_2O_3 + La = La_2O_3 + 2Sm$$

Această metodă se bazează pe diferența în tensiunile de vapori ale lantanidelor în stare metalică. Lantanul este cel mai puțin volatil dintre lantanidele ușoare, în timp ce elementele care prezintă proprietatea de a funcționa și în stare divalentă (samariul și în special europiul și iterbiul) au o tensiune de vapori mare la temperatura la care are loc reacția (1000—1300°C) și pot fi eliminate prin distilare. Celelalte substanțe care intervin în reacție (oxizii de lantan, samariu, europiu respectiv iterbiu) sînt relativ refractare și nu prezintă decît o tensiune de vapori redusă în condițiile de lucru.

Reacția are loc în vacuum într-un recipient de tantal, metalul volatil care distilă fiind colectat într-un condensator tot de tantal menținut la o temperatură mai joasă.

Din cauza volatilității relativ mari, metalul depus nu conține cantități detectabile de lanzan sau tantal. De asemenea impurități ca oxigen, hidrogen, azot sînt în cantități mici.

Indiferent de metoda folosită nici un element nu se obține într-o stare de puritate suficient de înaltă.

Dacă procedeul folosit a fost electroliza, metalul obținut mai conține metale alcaline și cloruri ocluse, dacă se folosește reducerea halogenurilor cu calciu metalic, lantanidul obținut conține cantități variabile de reactant oclus și de tantal, alături de contaminări care provin din faza de vapori.

Printre metodele folosite la obținerea lantanidelor în stare de mare puritate, poate fi menționată distilarea în vacuum. Această metodă, care permite îndepărtarea impurităților foarte puțin volatile, poate fi aplicată la purificarea elementelor samariu, europiu, iterbiu, scandiu, disprosiu, holmiu, erbiu, și tuliu, mai puțin pentru celelalte lantanide și nu este aplicabilă la purificarea lantanului și ceriului, care se caracterizează prin tensiuni de vapori joase.

De multă vreme lantanidele ușoare în stare metalică, au fost obținute sub forma așa numitului „metal mixt“ a cărui compoziție variază în funcție de produsul de la care se pleacă. Acesta se obține prin electroliza în stare topită a clorurilor lantanidelor din grupa ceritică, care provin direct din prelucrarea monazitei. Metalul mixt conține în general ceriu, în cea mai mare cantitate (cca 50%) apoi lantan, neodim, praseodim, foarte puțin samariu și europiu ca și alte elemente ca fier, siliciu, carbon, calciu și aluminiu.

12.2.6. PROPRIETĂȚILE METALELOR

O caracteristică a multor lantanide în stare metalică, este după cum rezultă și din datele indicate în tabelul 12.10, proprietatea de a exista în mai multe modificații alotrope. Modificațiile cristaline, stabile la temperatura ambiantă, aparțin următoarele structuri: hexagonal compactă, asemănătoare rețelei magneziului (itriu, și lantanidele de la gadoliniu la lutețiu cu excepția iterbiului), cubică cu fețe centrate, asemănătoare rețelei cuprului (ceriu și iterbiu); structură hexagonală întîlnită numai la elementele lantanide, puțin diferită de cea menționată mai sus (tip magneziu) în ceea ce privește succesiunea straturilor (lantan, praseodim și neodim); samariul prezintă o structură romboedrică unică.

Tabelul 12.10

Modificațiile cristaline ale lantanidelor în stare metalică

Simbol	Interval de temperatură (C)	Structura a*
α — La	−271 la 310	hex (La)
β — La	310 la 868	cfc (Cu)
γ — La	> 868	cci (W)
α — Ce	sub — 150	cfc (Cu)
β — Ce	— 150 la — 10	hex (La)
γ — Ce	— 10 la 730	cfc (Cu)
δ — Ce	> 730	cci (W)
α — Pr	T.c. la 798	hex (La)
β — Pr	> 798	cci (W)
α — Nd	T.c. la 868	hex (La)
β — Nd	> 868	cci (W)
Pm	T.c. la 850 (?)	?
Pm	> 850 (?)	?
α — Sm	T.c. la 917	romb (Sm)
β — Sm	> 917	cci (W)
Eu	T.c. la T. de topire	cci (W)
α — Gd	T.c. la 1262	hex.c. (Mg)
β — Gd	> 1262	cci (W)
α — Tb	T.c. la 1310	hex.c.(Mg)
β — Tb	> 1310	
Dy	T.c. la 950	hex.c.(Mg)
Ho	T.c. la 966	hex.c.(Mg)
Er	T.c. la 917	hex.c.(Mg)
Tm	T.c. la 1004	hex.c.(Mg)
α — Yb	T.c. la 798	cfc (Cu)
β — Yb	> 798	cci (W)
Lu	T.c. la 1400	hex.c.(Mg)

T.c. = temperatura camerii
*a**hex.c. = hexagonal compactă
cfc = cubică cu fețe centrate
cci = cubică centrată internă
hex = hexagonală
romb. = romboedrică

Proprietăți fizice ale lantanidelor

Proprietăți	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
Număr atomic	57	58	59	60	61	62
Masă atomică (^{12}C = 12,0000)	138,91	140,12	140,907	144,24	(147)	150,35
Densitatea ($g \cdot cm^{-3}$, la 25°C)	6,166	6,773	6,475	7,003	7,2	7,536
Volum atomic ($cm^3 \cdot atom \cdot g^{-1}$)	22,35	20,69	21,76	20,60	—	19,95
Rază atomică (Nr·C = 12) (A°)	1,877	1,824	1,828	1,822	(1,810)	1,802
Temperatura de topire (°C)	920	798	935	1016	1168	1072
Căldura de topire (kcal · · atom, g^{-1})	2,75	1,238	1,650	1,71	—	—
Temperatura de fierbere (la 1 atm) (°C)	3454	3257	3017	3127	—	1900
Căldura de vaporizare (la T.f.) (kcal · atom g^{-1})	100,8	—	79,5	74,7	—	46
Energia de ionizare (eV):						
I	5,61	6,91	(5,76)	(6,31)		5,6
II	11,4	14,8				11,4
III	(20,4)					
IV						

În tabelul 12.11 sînt prezentate cîteva dintre cele mai importante constante fizice ale lantanidelor în stare metalică. După cum indică și aceste date, cu excepția europiului și iterbiului, constantele fizice ale lantanidelor prezintă o variație relativ regulată în grupă. Pentru aceste două elemente valorile unor constante fizice (volum atomic, puncte de topire, căldură latentă de topire, căldură de vaporizare, sublimare, compresibilitate etc.) prezintă devieri de la variația observată pentru celelalte lantanide. Prin valorile acestor constante, europiul și iterbiul se apropie de comportarea metalelor divalente.

Modificația α-ceriu, stabilă la temperaturi joase (sub −150°C) prezintă deasemenea unele anomalii în valorile constantelor fizice, dar în sens invers față de acelea observate pentru europiu și iterbiu. (Pentru explicarea acestei comportări v. caracterizarea generală a lantanidelor).

Cu excepția lantanului, iterbiului și lutețiului, toate lantanidele sînt paramagnetice (deasupra temperaturii Curie). La temperaturi joase, șase dintre lantanide și anume, europiul, gadoliniul, terbiul, disprosiul, holmiul și erbiul, devin feromagnetice. Gadoliniul este singurul metal feromagnetic la temperatura camerii (Punctul Curie 16°C).

Tabelul 12.11

în stare metalică

Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
63	64	65	66	67	68	69	70	71
151,96	157,25	158,924	162,50	164,930	167,26	168,934	173,04	174,97
5,245	7,886	8,253	8,559	8,78	9,045	9,318	6,972	9,84
28,97	19,94	19,25	19,03	18,78	18,49	18,15	24,82	17,79
2,042	1,802	1,782	1,773	1,766	1,757	1,746	1,940	1,734
826	1312	1356	1407	1470	1522	1545	816	1675
2,0	2,1	2,2	3,8	2,9	4,76	4,22	1,83	—
1439	3000	2480	2335	2720	2510	1725	1193	3315
42	72	—	—	—	—	—	—	—
5,67	6,16	(6,74)	(6,82)				6,2	5,0
11,4								

Prin electropozitivitatea lor, care din cauza contracției lantanidice descrește cu numărul atomic, lantanidele se situează între metalele alcalino-pămîntoase și aluminiu (lantanul și ceriul fiind aproape tot atît de electropozitive ca și metalele alcalino-pămîntoase, iar lutețiul ca și aluminiul). Altfel spus între elementele trivalente, lantanidele sînt cele mai electropozitive.

Acest lucru este confirmat de o serie de date experimentale, dintre care în primul rînd valorile potențialelor lor de oxidare standard $Ln(s) \rightleftharpoons Ln^{3+}_{(aq)} + 3e^-$ (v. tabelul 12.5). Pe baza acestor potențiale se poate aprecia că prin caracterul lor reducător, lantanidele sînt comparabile cu magneziul.

Elementele lantanide, reacționează relativ ușor cu multe nemetale, în condiții care variază atît cu natura metalului cît și a nemetalului.

Astfel de exemplu, la temperatura camerii, în stare compactă, lantanidele sînt stabile față de oxigen sau aer uscat. Prin încălzire la temperaturi ridicate însă, toate lantanidele reacționează energic cu oxigenul, cu formarea oxizilor Ln_2O_3 (cu excepția ceriului, praseodimului și terbiului) ale

Tabelul 12.12

Căldurile de formare ale oxizilor Ln_2O_3

Oxidul	$-\Delta H$ (Kcal/mol, 25°C)
Y_2O_3	455,5
La_2O_3	428,6
Ce_2O_3	435
Pr_2O_3	436,8
Nd_2O_3	432,1
Sm_2O_3	433,9
Gd_2O_3	433,9
Tb_2O_3	436,8
Dy_2O_3	445,8
Ho_2O_3	449,5
Er_2O_3	453,6
Tm_2O_3	451,8
Yb_2O_3	433,7
Lu_2O_3	452,8

căror călduri de formare sînt comparabile cu acelea ale oxizilor de calciu și magneziu (tabelul 12.12).

În prezența umidității, lantanidele ușoare reacționează foarte ușor cu oxigenul, chiar la temperatura camerii. Această comportare poate fi o consecință a faptului că oxizii primelor lantanide cu un caracter bazic mai pronunțat se hidratează mai ușor, produsul reacției devenind astfel neaderent, procesul poate continua. Oxizii lantanidelor mai grele, mai puțin bazice, se hidratează mai greu, formînd un strat protector aderent.

La cald, lantanidele reacționează deasemenea cu halogenii, azotul, sulful, fosforul, hidrogenul, carbonul etc. Unele din aceste reacții constituie metode de obținere ale compușilor respectivi.

Lantanidele reacționează deasemenea ușor cu soluțiile apoase ale acizilor minerali. Cu apa reacția are loc încet la temperatura camerii, dar mult mai repede la temperaturi ridicate.

Asemănător metalelor alcaline și calcalino-pămîntoase, europiul și iterbiul se disolvă în amoniac lichid, conducînd la soluții intens colorate în albastru, care conțin electroni relativ mobili.

12.2.7. COMBINAȚIILE LANTANIDELOR

Generalități. Înainte de descrierea diverselor clase de combinații, în cele ce urmează vor fi prezentate cîteva dintre cele mai importante aspecte ale chimiei compușilor lantanidelor în diferitele lor stări de valență, atît în stare solidă cît și în soluție.

Caracteristica principală a combinațiilor lantanidelor în diversele lor stări de oxidare, este caracterul lor predominant ionic. Acest lucru, confirmat de o serie de date experimentale, dintre care unele vor fi menționate în cele ce urmează, este o consecință directă a volumului relativ mare al ionilor lantanidelor în toate stările lor de oxidare. Pentru o stare de oxidare dată ionii lantanidelor sînt comparabili din acest punct de vedere cu ionii metalelor care formează combinații ionice. Astfel, de exemplu, ionii dipozitivi ai lantanidelor sînt comparabili prin volumul lor cu ionii Ca^{2+} respectiv Sr^{2+} (razele ionilor Sm^{2+}, Eu^{2+} și Yb^{2+} fiind 1,11, 1,09 respectiv 0,93 Å iar ale ionilor Ca^{2+} și Sr^{2+}, 0,99 respectiv 1,12 Å), iar ionii tetrapozitivi sînt comparabili cu ionii Zr^{4+} și cu ionii tetrapozitivi ai actinidelor (razele ionilor Ce^{4+} Tb^{4+} fiind 0,92 respectiv 0,84 Å iar ale ionilor Zr^{4+}, Th^{4+}, Am^{4+}, 0,79, 0,99 respectiv 0,89 Å). Datele structurale existente, indică prezența speciilor ionice Ln^{3+}, în combinațiile lantanidelor trivalente în stare solidă. O consecință directă a asemănării menționate în mărimea relativă a ionilor sînt asemănările obser-

vate în alte proprietăți ale combinațiilor respective ca de exemplu solubilitatea acestora ca și numeroasele cazuri de izomorfism.

Marea majoritate a combinațiilor lantanidelor (halogenuri, azotați, perclorați etc.) se caracterizează prin proprietăți specifice combinațiilor cu caracter ionic (puncte de topire înalte, conductibilitate electrică în soluție și în stare topită, solubilitate în solvenți polari etc.).

Datele disponibile, referitoare la proprietățile fizice, atît ale combinațiilor în stare solidă cît și în soluție, indică o descreștere ușoară în caracterul ionic al acestora de la combinațiile lantanului la acelea ale lutețiului, prezisă de altfel pe baza contracției lantanidelor.

Pe lîngă acest caracter general, combinațiile lantanidelor în diversele lor stări de oxidare prezintă și o serie de alte particularități (atît în stare solidă cît și în soluție) care vor fi menționate pe scurt în cele ce urmează.

După cum s-a menționat deja, toate lantanidele formează combinații caracteristice bine definite în care acestea funcționează ca elemente trivalente. Ionii tripozitivi ai lantanidelor, Ln^{3+}, se combină practic cu toți anionii.

Datorită faptului că diferențele în razele ionice sînt insuficiente pentru a determina modificări în structura cristalină, pentru o serie de combinații ale lantanidelor trivalente există cazuri de izomorfism pentru aproape întreaga serie. Dintre acestea pot fi menționate combinațiile $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Ln(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ca și azotații dubli de forma $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3M^{II}(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ (M^{II} = Mg, Zn, Ni, Mn) și $Ln(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$.

Solubilitatea combinațiilor lantanidelor în apă sau solvenți neapoși nu prezintă o anumită regularitate. Dintre acestea azotații, perclorații, halogenurile cu excepția fluorurilor, bromații, acetații sînt solubile în apă și se separă din soluție sub formă de cristalohidrați. Fluorurile, oxizii, hidroxizii, carbonații, oxalații, fosfații sînt combinații greu solubile. De remarcat faptul, că această ultimă categorie de combinații se caracterizează prin prezența unui anion cu volum mic și/sau cu sarcină negativă mai mare decît unitatea, ceea ce determină forțe de atracție suficient de puternice pentru a reduce solubilitatea.

În ceea ce privește stabilitatea termică, combinațiile anhidre ale lantanidelor care conțin anioni stabili din punct de vedere termic se topesc fără descompunere (oxizi, fluoruri, cloruri, bromuri, fosfați), în timp ce combinațiile conținînd anioni nestabili din acest punct de vedere (hidroxizi, carbonați, sulfați, oxalați, azotați) conduc prin încălzire fie la o sare bazică, fie la oxid.

Din studiile efectuate asupra comportării ionilor tripozitivi ai lantanidelor, Ln^{3+}, în soluție apoasă se desprind următoarele:

— gradul de hidratare crește de la ionul La^{3+} la ionul Lu^{3+};

— sub o valoare 5,0 a pH-ului, hidroliza pare să fie neglijabilă;

— tendința spre hidroliză crește cu raza ionului hidratat.

După cum s-a menționat deja, unele lantanide și anume ceriul, praseodimul, neodimul, terbiul și disprosiul, prezintă proprietatea de a funcționa în combinațiile lor și ca elemente tetravalente.

Primele observații asupra existenței unor combinații în care ceriul, praseodimul, și terbiul (Ce_2O_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7) se găsesc într-o stare de valență superioară, datează de foarte multă vreme. Cu toate acestea, combinații

stoichiometrice ale praseodimului și terbiului tetravalente au fost izolate și caracterizate numai foarte recent.

Izolarea în stare solidă a combinațiilor de forma Cs_3LnF_7 (Ln = Nd, Dy) a fost interpretată ca o dovadă a existenței neodimului și disprosiului tetravalente.

Combinațiile lantanidelor tetravalente izolate în stare solidă, în general oxizi și fluoruri simple sau complexe aparțin următoarelor tipuri:

LnO_2	Ln = Ce, Pr, Tb
LnF_4	Ln = Ce, Pr, Tb
K_2PrF_6, Cs_3LnF_7	Ln = Nd, Tb, Dy

Pentru ceriu (IV) se mai cunosc și alte combinații pe lîngă cele indicate.

Deși, așa cum s-a indicat, în stare solidă au fost caracterizate combinații pentru un număr mai mare de lantanide tetravalente, în soluție apoasă însă numai ionul Ce^{4+}, prezintă o stabilitate suficientă, încît să poată fi observat. După cum indică datele din tabelul 12.13 potențialul cuplului Ce (III)/Ce (IV) variază foarte mult cu natura și concentrația acidului.

Acest lucru este atribuit unei variații în concentrația ionilor de ceriu în soluție, determinată de o serie de procese care pot avea loc în aceste condiții și anume: hidroliză, dimerizare, formare de specii complexe cu anionul acidului, ceea ce reduce considerabil concentrația de echilibru a ionilor Ce^{4+}.

Tabelul 12.13

Potențialele cuplului Ce (III)/Ce(IV)

Conc. acid (N)	Potențial, V		
	$HClO_4$	HNO_3	H_2SO_4
1	− 1,70	− 1,61	− 1,44
2	− 1,71	− 1,62	− 1,44
4	− 1,75	− 1,61	− 1,43
6	− 1,82	− 1,56	—
8	− 1,87	—	− 1,42

Valorile cuprinse în tabelul 12.13 indică deasemenea faptul că oxidarea ceriului trivalent necesită agenți oxidanți puternici. În mediu acid oxidarea poate fi realizată cu persulfat sau bismutat de sodiu, sau pe cale electrolitică, iar în mediu alcalin cu permanganat de potasiu, hipoclorit sau hipobromit alcalin. Pe de altă parte, potențialul de oxidare este suficient de mare, pentru ca ionii Ce^{4+} să oxideze apa. Datorită vitezei mici cu care are loc această reacție însă, soluția apoasă a unei săruri de ceriu tetravalent, reprezintă un agent oxidant frecvent folosit în analiza chimică. Cu alte cuvinte soluțiile conținînd speciile Ce^{4+} sînt nestabile din punct de vedere termodinamic, dar, datorită stabilității lor cinetice pot fi păstrate fără modificare o perioadă de timp relativ lungă.

Ceriul tetravalent este mult mai puțin bazic decît lantanidele trivalente și ceva mai puțin bazic decît toriul tetravalent. Tendința mult mai mare

spre hidroliză a ceriului tetravalent față de ionii tripozitivi ai lantanidelor explică caracterul puternic acid al soluțiilor conținînd acest ion. O consecință directă a tendinței mari spre hidroliză este precipitarea sărurilor bazice la încălzirea unei soluții diluate conținînd o sare de ceriu (IV).

Ionii praseodim (IV) și terbiu (IV) nu sînt cunoscuți în soluție apoasă. Prin disolvarea combinațiilor respective are loc oxidarea apei sau a anionului sării cu formarea ionilor tripozitivi. Astfel, de exemplu, dioxizii acestor elemente se dizolvă în soluție de acid clorhidric cu formarea ionilor Ln^{3+} și desvoltare de clor, ceeace indică un caracter oxidant puternic pentru speciilee Ln^{4+} respective.

După cum s-a menționat deja, elementele: samariu, europiu, iterbiu, neodim și tuliu prezintă proprietatea de a funcționa și ca elemente divalente. Pentru primele trei elemente această stare de oxidare este bine caracterizată, fiind cunoscute un număr relativ mare de combinații de forma generală LnX_2, pentru neodim și tuliu au foat caracterizate însă numai diiodurile respective. Datorită acestui fapt datele disponibile privind chimia lantanidelor divalente se referă la elementele europiu, iterbiu și samariu.

Pentru aceste elemente au fost obținute, în stare solidă, un număr mare de combinații dintre care pot fi menționate: halogenuri, sulfați, fosfați, hidroxizi, carbonați, oxizi, sulfuri, selenuri etc.

Din cauza instabilității ionilor Ln^{2+} în soluție apoasă, combinațiile respective se obțin în general prin metode pe cale uscată.

În stare solidă, combinațiile lantanidelor divalente, sînt mai stabile față de oxidare decît ionii în soluție. Stabilitatea lor crește cu descreșterea solubilității în apă. Astfel de exemplu, samariul respectiv iterbiul divalent poate fi oxidat chiar de apa prezentă în cristalohidrații sărurilor lor solubile în apă. Combinațiile europiului sînt mai stabile.

Razele ionilor divalenți ale elementelor samariu, europiu, iterbiu, sînt situate între acelea ale ionilor Ca^{2+} (0,94 Å) respectiv Sr^{2+} (1,29 Å). Datorită acestui fapt pentru ionii divalenți ai elementelor menționate este de așteptat o comportare analogă aceleia a ionilor metalelor alcalino-pămîntoase mai grele. O dovadă în acest sens sînt datele structurale existente pentru unele din combinațiile europiului divalent, care arată că majoritatea acestora sînt izostructurale cu combinațiile analoge ale stronțiului.

În soluție apoasă ionii divalenți ai samariului și iterbiului, Sm^{2+} respectiv Yb^{2+}, sînt ușor oxidați de apă sau oxigen la speciile tripozitive, europiul divalent însă este mai stabil. După caracterul lor reducător în soluție apoasă, speciile Ln^{2+} pot fi aranjate în următoarea serie: $Eu^{2+} \ll Yb^{2+} \ll Sm^{2+}$

Datorită acestui fapt, numai pentru europiu și într-o oarecare măsură pentru iterbiu, speciile ionice Ln^{2+}, pot exista în soluție apoasă. Deasemenea numai ionii Eu^{2+} respectiv Yb^{2+} pot fi obținuti prin reducerea polarografică a speciilor tripozitive în soluție apoasă.

Pe baza potențialelor lor de oxidare standard (v. tabelul 12.5) se poate aprecia că ionii dipozitivi ai acestor elemente sînt agenți reducători suficient de puternici pentru a pune în libertate hidrogenul din apă în condiții normale. (Prin valorile potențialelor lor standard, ionul Eu^{2+} este situat între elementele fier și cadmiu, ionul Yb^{2+} sub mangan iar ionul Sm^{2+} sub aluminiu). Stabilitatea observată pentru soluțiile conținînd ionii Eu^{2+} repsectiv Yb^{2+},

care asemănător ionului Ce^{4+} reprezintă specii nestabile din punct de vedere termodinamic, este atribuită unui factor cinetic și anume este o consecință a vitezelor mici de conversie.

Ionul Tm^{2+} pare să fie considerabil mai puțin stabil în soluție apoasă decît ionul Sm^{2+}, fiind un reducător atît de puternic încît reacționează violent cu apă.

12.2.7.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Hidrurile lantanidelor se obțin prin combinarea directă a elementelor componente în anumite condiții de temperatură. Studii sistematice efectuate asupra sistemelor lantanid-hidrogen, în funcție de presiune și temperatură, asociate cu analiza diagramelor de difracție a razelor X și de neutroni, conduc la concluzia că hidrogenul este la început disolvat în metal, iar pe măsură ce cantitatea de hidrogen crește apare faza dihidrură, LnH_2, cu structură de tip fluorină.

Cu excepția dihidrurilor de europiu și iterbiu, dihidrurile celorlalte lantanide pot fixa în continuare hidrogen, pînă la o compoziție limită corespunzătoare trihidrurii, LnH_3.

Dihidrurile lantanidelor ușoare (lantan, ceriu, praseodim, neodim, samariu) fixează hidrogenul suplimentar față de compoziția LnH_2, în interstițiile octaedrice ale structurii de tip fluorină, în intervalul de compoziții LnH_2 — LnH_3, formînd o fază unică omogenă, a cărui compoziție depinde de presiune și temperatură.

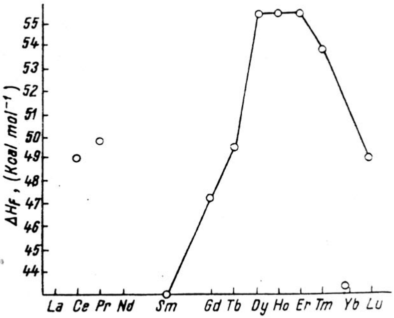
Izotermele presiune — compoziție, obținute pentru sistemele lantanid — H_2 (unde lantanid este lantan, ceriu, praseodim și neodim) în intervalul de temperatură cuprins între 150 și 800°C, indică existența următoarelor faze: metal + LnH_2, pînă la compoziția LnH_2 și o singură fază hidrură pînă la compoziția LnH_3.

Dihidrurile celorlalte lantanide (incluzînd și itriul) prezintă o comportare diferită. La fixarea unui exces de hidrogen față de compoziția LnH_2, are loc o modificare structurală, cu apariția unei faze hexagonale, înainte de a se atinge compoziția trihidrurii, LnH_3. Există un domeniu de compoziții în care sînt prezente ambele faze, cubică și hexagonală, dar final rămîne numai ultima.

Studiul efectuat asupra sistemului gadoliniu — H_2 în intervalul de temperatură cuprins între 150 și 800°C, indică prezența următoarelor faze: metal + GdH_2 cu o structură cubică pînă la compoziția GdH_2; GdH_2 cu o structură cubică + GdH_3 cu structură hexagonală, pentru compoziții de forma $GdH_{2,45}$; numai faza GdH_3 cu structură hexagonală, pentru compoziții de forma $GdH_{2,91}$.

Tendința relativ accentuată a europiului și iterbiului de a funcționa ca elemente divalente, se reflectă și în comportarea lor față de hidrogen. Aceste două elemente reacționează cu hidrogenul formînd dihidruri a căror structură și proprietăți sînt asemănătoare hidrurilor metalelor alcalino-pămîntoase. Acest lucru îndreptățește atribuirea unui caracter mult mai pronunțat ionic hidrurilor de europiu, decît hidrurilor celorlalte lantanide.

Fig. 12.7. Variația entalpiilor de formare a dihidrurilor, LnH_2, funcție de numărul atomic.



Sub presiune mare de hidrogen a fost obținută o hidrură superioară a iterbiului de compoziție limită aproximativă $YbH_{2,55}$. Pentru europiu însă n-a putut fi obținută o hidrură superioară.

Dihidrurile lantanidelor se caracterizează prin stabilități mari.

Variația entalpiilor de formare ale dihidrurilor (care sînt o măsură a stabilității lor) în funcție de numărul atomic (fig. 12.7) indică o stabilitate maximă în regiunea Dy—Ho—Er.

Valoarea foarte mică a entalpiei de formare pentru dihidrura de iterbiu arată că aceasta este foarte diferită de dihidrurile celorlalte lantanide. Determinările efectuate au stabilit că proprietățile termodinamice ale dihidrurii YbH_2 sînt foarte asemănătoare cu acelea ale hidrurii de calciu, CaH_2.

Stabilitatea termică a trihidrurilor este mult mai mică decît aceea a dihidrurilor, acestea disociind la temperaturi mult mai joase.

Din punct de vedere electric, dihidrurile elementelor pămînturi rare, prezintă deasemenea o comportare diferită de aceea a hidrurilor celorlalte metale tranziționale. Cu excepția dihidrurilor de europiu și iterbiu, dihidrurile celorlalte lantanide prezintă o conductivitate metalică. Această comportare este interpretată, admițînd că doi din electronii de valență ai lantanidului participă la interacție, conducînd la formarea ionilor hidrură H^-, în timp ce al treilea electron se găsește într-o bandă de conducție. Pe baza unui astfel de model dihidrurile ar putea fi formulate ca: $Ln^{3+}(H^-)_2(e^-)$. O dovadă în sprijinul acestei formulări, în sensul prezenței speciei Ln^{3+} în dihidruri, este momentul magnetic 7,83 MB, obținut pentru dihidrura de gadoliniu, GdH_2, care este același cu momentul magnetic obținut pentru ionul Gd^{3+}. Cu creșterea conținutului în hidrogen față de compoziția dihidrurii însă, conductivitatea descrește, astfel încît la un conținut mare în hidrogen, acestea prezintă comportare de semiconductori. Astfel, de exemplu, determinările de rezistivitate funcție de temperatură, efectuate asupra hidrurii de ceriu arată că în domeniul de compoziție CeH_2—$CeH_{2,6}$, aceasta prezintă o comportare metalică (în intervalul de temperatură 160—300°K); în timp ce hidrura

cu compoziția $CeH_{2,85}$ prezintă (în același interval de temperatură) o comportare caracteristică unui semiconductor. S-a ajuns astfel la concluzia că la o compoziție cuprinsă aproximativ între $CeH_{2,8}$ și $CeH_{2,85}$ hidrura de ceriu, suferă o tranziție metal — semiconductor.

Comportarea electrică a dihidrurii de iterbiu (rezistivitate mare, care descrește cu temperatura), amintește de aceea a hidrurilor metalelor alcalino-pămîntoase.

Din punct de vedere magnetic se constată că la formarea dihidrurilor interacțiile magnetice caracteristice elementelor pămînturi rare, sînt reduse brusc, iar în apropierea compoziției corespunzătoare trihidrurii, ordonarea magnetică pare să fie complet eliminată. În rețelele cristaline ale elementelor lantanide, interacțiile între electronii $4f$ au loc prin intermediul electronilor de conducție. Descreșterea observată în interacția magnetică la fixarea hidrogenului, a fost explicată prin descreșterea în densitatea electronilor de conducție, în urma formării ionilor hidrură (H^-). Pentru explicarea acestei comportări a fost propus și un model protonic. Cu toate acestea studiile efectuate asupra susceptibilității magnetice a hidrurilor de praseodim în funcție de compoziție și temperatură ca și valorile deplasărilor izomere ale izotopului ^{161}Dy în DyH_2 și DyH_3 sînt acelea prevăzute pe baza unui model anionic (H^-) cu un anumit grad de covalență. Valorile energiilor de rețea, calculate pentru aceste hidruri, sînt o dovadă în plus pentru acest model.

12.2.7.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Oxizii lantanidelor aparțin următoarelor tipuri generale: Ln_2O_3 (caracterizați pentru toate lantanidele), LnO_2 (Ln = Ce, Pr, Tb) și LnO (Ln = Sm, Eu, Yb), la care se adaugă o serie de oxizi nestoichiometrici ai ceriului, praseodimului și terbiului.

Cu excepția acestor ultime trei elemente, oxizii de forma Ln_2O_3, sînt produșii finali ai reacției de combinare a lantanidelor în stare metalică cu oxigenul, ai descompunerii termice a sărurilor cu oxoacizi (carbonați, oxalați, azotați, sulfați) în aer sau ai descompunerii termice a hidroxizilor. Pentru ceriu, produsul final al reacției este dioxidul, CeO_2, iar pentru praseodim și neodim oxizii Pr_6O_{11} respectiv Tb_4O_7. Pentru aceste trei elemente, oxizii corespunzători stării trivalente Ln_2O_3, se obțin în general prin reducerea oxizilor superiori cu hidrogen.

Reducerea oxizilor de praseodim și terbiu are loc la o temperatură mai joasă (600°C) decît aceea necesară reducerii dioxidului de ceriu (1400°C). În acest ultim caz, în funcție de temperatura la care are loc reducerea, se pot obține o serie de oxizi nestoichiometrici, intens colorați, a căror compoziție este intermediară între Ce_2O_3 și CeO_2. Oxidul Ce_2O_3, obținut pe această cale este puțin stabil la aer, prezentînd o tendință mare de oxidare.

Structura cristalină a oxizilor de forma Ln_2O_3 aparține următoarelor tipuri: *A* — haxagonală, *B* — monoclinică și *C* — cubică centrată intern. Prima structură, *A* — Ln_2O_3 în care cristalizează oxizii elementelor de la lantan la samariu și al cărui prototip este oxidul La_2O_3, se caracterizează prin faptul

că, ionul metalic este heptacoordinat. Un astfel de aranjament apare în special în cazurile în care separarea ligand-ligand (în cazul de față O—O) este mare.

A doua structură, $B-Ln_2O_3$, în care cristalizează oxizii elementelor de la praseodim la gadoliniu, este foarte complexă, și conține trei tipuri de poziții Ln neechivalente, fiecare heptacoordinată cu șase vecini oxigen aproape echidistanți și al șaptelea ușor în afară.

În structura cubică, $C-Ln_2O_3$, fiecare ion metalic este înconjurat de șase ioni oxigen, într-un aranjament cvasi-octaedric, în care se disting două tipuri de poziții neechivalente. În fiecare din acestea oxigenul ocupă șase din cele opt vîrfuri ale cubului, dar în primul tip pozițiile vacante sînt situate la capetele diagonalei feței, în timp ce pentru al doilea tip acestea sînt situate la capetele unei diagonale a cubului.

Structura $A-Ln_2O_3$, pare să fie stabilă la temperaturi mai înalte, în timp ce structura $C-Ln_2O_3$, este stabilă la temperaturi mai joase.

Distribuția celor trei structuri pare să fie următoarea:

La	*Ce*	*Pr*	*Nd*	*Pm*	*Sm*	*Eu*	*Gd*	*Tb*	*Dy*	*Ho*	*Er*	*Tm*	*Yb*	*Lu*
A	*A*	*A*	*A*		*A*									
		B	*B*		*B*	*B*	*B*		*B*					
C	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*	*C*

Oxizii Sc_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3 și Lu_2O_3 sînt diamagnetici, caracterizați printr-o valoare negativă și foarte mică a susceptibilității magnetice, oxizii celorlalte lantanide sînt paramagnetici.

Oxizii Ln_2O_3, se topesc la temperaturi în jur de 2000°C, dar punctele de topire individuale nu sînt cunoscute cu exactitate.

Reactivitatea chimică a oxizilor Ln_2O_3, depinde de tratamentul termic la care au fost supuși și anume cu cît temperatura la care a avut loc descompunerea termică a fost mai joasă, cu atît reactivitatea oxidului este mai mare.

Oxizii lantanidelor trivalente, Ln_2O_3, sînt greu solubili în apă, se dizolvă însă în soluții apoase ale acizilor minerali. Absorb ușor dioxidul de carbon din aer cu formarea carbonaților bazici, deasemenea apa cu formarea hidroxizilor.

Oxizii care prezintă o structură hexagonală, $A-Ln_2O_3$, se hidratează mult mai repede decît aceia care posedă o structură cubică $C-Ln_2O_3$.

Dintre oxizii lantanidelor tetravalente de forma LnO_2 (L=Ce, Pr, Tb) dioxidul de ceriu, CeO_2, se caracterizează printr-o foarte mare stabilitate și reprezintă produsul final al oxidării ceriului metalic sau a oxidului Ce_2O_3 cu oxigen elementar. Pentru obținerea unui oxid CeO_2 stoichiometric amestecul de reacție este încălzit la temperatură înaltă, un timp suficient în scopul unei transformări complete a fazelor intermediare nestoichiometrice.

Dioxizii de praseodim și terbiu, PrO_2 respectiv TbO_2, au fost obținuți prin acțiunea oxigenului atomic asupra oxizilor Ln_2O_3 respectivi în anumite condiții de temperatură și presiune (500°C, 100 atmosfere pentru PrO_2; 450°C pentru TbO_2). Acești dioxizi au fost obținuți deasemenea prin disovarea selectivă a componentei lantanid (III) dintr-un oxid nestoichiometric (de exemplu Pr_6O_{11}, Tb_4O_7) în acid acetic.

Dioxizii LnO_2 (Ln = Ce, Pr, Tb) cristalizează într-o rețea de tip fluorină.

Pentru elementele ceriu, praseodim și terbiu au fost deasemenea obținute faze oxidice nestoichiometrice. Astfel între oxizii Ce_2O_3 și CeO_2 se poate obține prin oxidarea primului sau reducerea celui de al doilea, o serie de oxizi nestoichiometrici. De asemenea prin oxidarea controlată a oxizilor Pr_2O_3 și Tb_2O_3, rezultă o serie de oxizi nestoichiometrici. Produșii obținuți prin încălzirea oxizilor Ln_2O_3 (sau a metalelor) în aer la 800°C au compozițiile Pr_6O_{11} respectiv Tb_4O_7. Studiile efectuate asupra acestor sisteme au condus la concluzia că specia oxidică în sensul compoziției ei, depinde de presiunea oxigenului și de temperatură. Acești oxizi reacționează cu acizii cu desvoltare de oxigen și formarea sărurilor respective ale elementelor trivalente.

Oxizii lantanidelor divalente, LnO (Ln = Sm, Eu, Yb) se pot obține prin reducerea oxizilor Ln_2O_3 respectivi. Astfel de exemplu, oxizii SmO și EuO au fost obținuți prin reducerea oxizilor Ln_2O_3 cu lantan metalic la temperatură ridicată. Principiul metodei se bazează pe distilarea oxidului inferior, mult mai volatil, din amestecul de reacție și condensarea ulterioară.

Cei trei oxizi LnO, prezintă o structură cristalină de tip NaCl.

Hidroxizii lantanidelor trivalente, $Ln(OH)_3$, se depun sub forma unor precipitate gelatinoase la tratarea soluțiilor sărurilor respective cu soluție de amoniac, hidroxizi alcalini sau diferite amine.

Hidroxidul ceriului trivalent, $Ce(OH)_3$, nu poate fi obținut decît în absența aerului deoarece prin ședere la aer se oxidează încet, trecînd în hidroxidul ceriului tetravalent, $Ce(OH)_4$.

Prin cristalizare în anumite condiții se obțin modificații cristaline.

Solubilitatea acestor hidroxizi, mai redusă decît aceea a hidroxizilor metalelor alcalino-pămîntoase, scade de la hidroxidul de lantan, $La(OH)_3$ (produs de solubilitate $1{,}0 \cdot 10^{-19}$) la hidroxidul de lutețiu (produs de solubilitate ($2{,}5 \cdot 10^{-24}$).

În același sens datorită contracției lantanidelor, scade și bazicitatea acestora. Hidroxizii de iterbiu și lutețiu prezintă un slab caracter amfoter care rezultă din proprietatea lor de a forma, prin tratare cu hidroxid de sodiu, în condiții speciale (încălzire în autoclavă) combinații de forma $Na_3[Ln(OH)_6]$.

Prin încălzire peste 200°C hidroxizii $Ln(OH)_3$ se deshidratează parțial conducînd la oxohidroxizi LnO(OH), care cristalizează în sistemul monoclinic, iar la temperaturi mai ridicate la oxizii Ln_2O_3.

Atît hidroxizii $Ln(OH)_3$ cît și oxohidroxizii LnO(OH) reacționează cu acizii cu formare de săruri.

Hidroxidul ceriului tetravalent se poate obține prin acțiunea amoniacului asupra soluției unei sări a ceriului trivalent în prezență de apă oxigenată, sau chiar prin oxidarea hidroxidului $Ce(OH)_3$ cu oxigenul atmosferic

$$4Ce(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 4Ce(OH)_4$$

În acest ultim caz se formează și o serie de intermediari, compuși micști ai ceriului (III) și ceriului (IV). Hidroxidul ceriului tetravalent are carater amfoter.

Dintre hidroxizii lantanidelor divalente, a fost obţinut în stare cristalină hidroxidul de europiu (II), $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$, care este izostructural cu combinaţiile analoge ale bariului şi stronţiului. Hidroxidul $Eu(OH)_2$, se comportă ca o bază puternică.

12.2.7.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Sulful, seleniul şi *telurul* formează cu elementele lantanide o serie de combinaţii care se caracterizează printr-o compoziţie asemănătoare şi unele particularităţi structurale comune. Aceste combinaţii aparţin următoarelor tipuri generale: LnX, Ln_3X_4, Ln_2X_3, LnX_2 (X = S, Se, Te). Se cunosc deasemenea oxodeirvaţi de forma Ln_2O_2X.

Combinaţiile de forma LnX (X = S, Se, Te), care se cunosc pentru un număr mare de lantanide se pot obţine prin mai multe metode, dintre care pot fi menţionate:

— combinarea directă a elementelor la temperatură ridicată

— acţiunea aluminiului metalic (sau a unui alt reductor) asupra combinnaţiilor de forma Ln_2X_3 (la temperatură ridicată):

$$9Ln_2S_3 + 2Al \longrightarrow 6Ln_3S_4 + Al_2S_3$$

$$3Ln_3S_4 + 2Al \longrightarrow 9LnS + Al_2S_3$$

respectiv: $$Ce_2Se_3 + 2Na \longrightarrow 2CeS + Na_2Se$$

Toate aceste combinaţii au o structură cubică de tip NaCl. Multe dintre acestea sînt produşi refractari şi prezintă proprietăţi metalice (luciu, conductibilitate electrică).

Determinările magnetice efectuate pentru unele monosulfuri au condus ia concluzia că acestea conţin lantanidele trivalente, ceeace ar însemna prezenţa unui electron nelegat. Proprietăţile metalice observate pentru unele din aceste combinaţii sînt o consecinţă a acestei structuri electronice şi indică prezenţa unei componente de legătură metalică pe lîngă legătura ionică.

Combinaţiile de samariu, europiu şi iterbiu, de forma LnX au proprietăţi destul de diferite de combinaţiile celorlalte lantanide. Determinările magnetice efectuate, indică prezenţa în aceste combinaţii a lantanidelor divalente.

Combinaţiile de forma Ln_3X_4 se pot obţine prin mai multe metode şi anume:

— încălzirea unui amestec de LnS şi Ln_2S_3 în vacuum la temperatură ridicată:

$$LnS + Ln_2S_3 \longrightarrow Ln_3S_4$$

reducerea sulfurii Ln_2S_3 cu aluminiu metalic la temperatură ridicată:

$$9Ln_2S_3 + 2Al \longrightarrow 6Ln_3S_4 + Al_2S_3$$

(la o temperatură mai mare decît aceea de reacţie, sulfura de aluminiu distilă).

— prin încălzirea monosulfurii cu cantitatea necesară de sulf, pentru Eu_3S_4:

$$3EuS + S \longrightarrow Eu_3S_4$$

— prin disocierea combinațiilor de forma LnX_2 sau Ln_2S_3:

$$Sm_2S_3 \text{ (sau } SmS_2) \longrightarrow Sm_3S_4 + S$$

$$3LnTe_2 \longrightarrow Ln_3Te_4 + 2Te$$

Combinațiile Ln_3X_4 au o structură cubică.

Determinările magnetice efectuate asupra sulfurilor Ln_3S_4, indică prezența în aceste combinații a lantanidelor tripozitive și în consecință a unui electron nelegat, care este de așteptat să conducă la conductivitate de tip metalic. Determinările efectuate asupra sulfurilor Sm_3S_4 și Eu_3S_4 indică prezența în aceste combinații atît a lantanidelor *di-* cît și *tri*pozitive.

Combinațiile de forma Ln_2X_3 (X = S, Se, Te) au fost obținute pentru majoritatea lantanidelor. Dintre metodele folosite pot fi menționate:

— combinarea directă a elementelor;

— acțiunea hidrogenului sulfurat sau seleniat asupra oxizilor sau a unei halogenuri anhidre:

$$Ln_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow Ln_2S_3 + 3H_2O$$

$$2LnCl_3 + 3H_2S \longrightarrow Ln_2S_3 + 6HCl$$

— disocierea termică în vacuum a disulfurilor respectiv a diselenurilor:

$$2LnX_2 \longrightarrow Ln_2X_3 + X \qquad X = S,\ Se$$

Toate aceste combinații sînt ușor hidrolizabile, din care cauză obținerea lor trebuie efectuată în absența umidității.

Sulfurile Ln_2S_3, pot exista în mai multe modificații cristaline.

Combinațiile de forma LnX_2 (X = S, Se, Te) se pot obține:

— direct din elemente

$$Ln + 2Te \longrightarrow LnTe_2$$

— prin acțiunea nemetalului asupra combinațiilor de forma

$$Ln_2X_3\ (X = S,\ Se)$$

$$Ln_2X_3 + X \longrightarrow 2LnX_2 \qquad (X = S,\ Se)$$

Determinările magnetice efectuate asupra disulfurilor indică prezența lantanidelor tripozitive și în consecință conduc la formularea acestor combinații ca polisulfuri.

Combinațiile de forma Ln_2O_2X pot fi obținute:

— prin acțiunea hidrogenului sulfurat sau seleniat asupra oxidului:

$$Ln_2O_3 + H_2X \longrightarrow Ln_2O_2X + H_2O \qquad X = S,\ Se$$

— prin reacția dintre oxid și sulfură respectiv selenură (la temperatură ridicată și presiune redusă):

$$2Ln_2O_3 + Ln_2X_3 \longrightarrow 3Ln_2O_2X \qquad X = S, Se$$

— prin acțiunea telurului asupra oxidului:

$$2Ln_2O_3 + 2Te \longrightarrow Ln_2O_2Te + TeO_2$$

Determinările magnetice efectuate asupra unora din aceste oxosulfuri arată că lantanidele sînt prezente ca specii tripozitive.

12.2.7.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL, STIBIUL

Lantanidele formaeză de asemenea combinații cu azotul, fosforul arsenul, stibiul și bismutul, dintre care acelea de forma generală LnX (X = N, P, As, Sb, Bi) au fost obținute pentru o serie de lantanide. Aceste combinații prezintă o structură de tip NaCl și se obțin direct din elemente, la temperatură ridicată, sau prin acțiunea elementului respectiv asupra hidrurii lantanidului.

Determinările magnetice indică prezența în aceste combinații a lantanidelor tripozitive, deși unele din acestea prezintă conductibilitate metalică.

În aer umed aceste combinații suferă o reacție de hidroliză cu formarea hidrurii volatile respective.

12.2.7.5. COMPUȘI CU CARBONUL

Lantanidele formează o varietate de carburi și anume: LnC_2, Ln_2C_3 LnC, Ln_2C și Ln_3C. Dintre acestea dicarburile sînt cunoscute pentru toate elementele lantanide și se obțin prin acțiunea carbonului asupra metalului, oxidului sau hidrurii respective, la temperatură ridicată. Aceste combinații prezintă o structură de tip CaC_2, cu o distanță C—C intermediară între aceea a unei duble și triple legături.

Spre deosebire de carbura de calciu, care este un izolator, dicarburile lantanidelor prezintă conductibilitate metalică. Pe baza acestei comportări ca și a determinărilor magnetice (efectuate pentru unele combinații) dicarburile au fost formulate ca $Ln^{3+}(e^-)C_2^-$.

O caracteristică deosebit de importantă a carburilor este reacția de hidroliză. Natura produșilor obținuți în aceste reacții depinde de condițiile în care are loc reacția ca și de natura carburii.

Dicarbura de iterbiu conduce prin hidroliză la acetilenă, comportare asemănătoare carburilor metalelor alcalino-pămîntoase.

12.2.7.6. HALOGENURI

Halogenuri de forma LnX_3. Trihalogenurile anhidre sînt cunoscute pentru toate lantanidele și pentru toți halogenii. Acestea pot fi obținute prin combinarea directă a elementelor, sau prin acțiunea halogenilor asupra carburilor sau sulfurilor lantanidelor.

Clorurile și bromurile pot fi deasemenea ușor obținute prin reacția dintre oxidul metalic și halogenura de amoniu la temperatură ridicată:

$$Ln_2O_{3(s)} + 6NH_4X_{(s)} \longrightarrow 2LnX_{3(s)} + 3H_2O_{(g)} + 6NH_{3(g)}$$

Halogenura de amoniu nereacționată este îndepărtată apoi în vacuum. În soluție apoasă clorurile, bromurile și iodurile se pot obține prin acțiunea hidracidului respectiv asupra oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților lantanidelor, iar fluorurile prin acțiunea acidului fluorhidric asupra soluției conținînd ionii Ln^{3+}. Din cauza solubilității mari în apă a primelor trei halogenuri, cristalizarea prin simplă evaporare a soluțiilor lor apoase, este destul de dificilă.

Din soluții concentrate, saturate cu hidracidul respectiv clorurile și bromurile se separă sub formă de cristalohidrați. Se cunosc: $LnF_3 \cdot H_2O$, $LnCl_3 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 7$), $LnBr_3 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 7, 8$).

Obținerea halogenurilor anhidre LnX_3 ($X = Cl, Br, I$), prin deshidratarea cristalohidraților respectivi este o operație mai dificilă. Eliminarea apei de cristalizare prin simpla încălzire în aer a cristalohidraților, este însoțită de o reacție de hidroliză, care conduce la oxihalogenuri de forma $LnOX$, greu solubile și în general nedorite (mai ales atunci cînd halogenura, în special clorura, este folosită la obținerea lantanidelor în stare metalică). Obținerea halogenurilor anhidre, prin deshidratarea cristalohidraților, poate fi efectuată însă în curent de hidracid gazos, sau în prezența sării de amoniu.

Fluorurile anhidre se pot obține printr-un procedeu analog, prin deshidratarea cristalohidraților lor în curent de acid fluorhidric gazos. Din cauza solubilității lor reduse însă, fluorurile sînt mai puțin susceptibile la descompunerea hidrolitică decît celelalte halogenuri.

Din punct de vedere structural, clorurile anhidre, de la triclorura de lantan, $LaCl_3$, la triclorura de gadoliniu, $GdCl_3$, se caracterizează printr-o rețea cristalină în care ionul metalic are numărul de coordinație nouă, iar cele de la triclorura de disprosiu, $DyCl_3$, la triclorura de lutețiu, $LuCl_3$, printr-o structură stratificată, în care ionul metalic este înconjurat octaedric de șase ioni Cl^-, unitățile $LnCl_6$, fiind unite prin muchii.

Tribromurile de lantan, ceriu și praseodim ca și trifluorurile, de la trifluorura de lantan la trifluorura de europiu, trifluorura de holmiu și de tuliu, prezintă aceeași structură cristalină ca și clorurile primelor lantanide.

Trihalogenurile lantanidelor sînt substanțe caracterizate prin puncte de topire și de fierbere înalte. Cu excepția fluorurilor, care sînt greu solubile în apă, celelalte halogenuri sînt foarte ușor solubile în apă și în formă anhidră sînt higroscopice și delicvescente. Din această cauză trebuie păstrate în condiții speciale.

Fluorurile lantanidelor sînt solubile în soluții de fluoruri alcaline cu formarea unor combinații complexe de forma $M_3^I[LnF_6]$. Celelalte halogenuri prezintă proprietatea de a forma cu o serie de baze ca: amoniac, piridină, hexametilentetramină, etc. produși de adiție.

După cum s-a menționat deja, oxihalogenurile lantanidelor, LnOX, se pot forma la deshidratarea cristalohidraților respectivi. Pe lîngă aceasta, oxihalogenurile și în special oxoclorurile pot fi obținute prin acțiunea oxigenu-

lui asupra halogenurilor anhidre (MCl_3) sau prin acțiunea clorului asupra oxizilor Ln_2O_3.

Din punct de vedere structural, oxohalogenurile $LnOX$ ($X = Cl, Br, I$) se caracterizează prin aceeași rețea cristalină ca și clorurile primelor lantanide în care ionul metalic are numărul de coordinație nouă.

Halogenuri de forma LnX_4. Dintre halogenurile simple ale lantanidelor tetravalente au fost izolate numai tetrafluorurile, de ceriu, terbiu și praseodim, CeF_4, TbF_4 respectiv PrF_4.

În stare anhidră primele două tetrafluoruri au fost obținute prin acțiunea fluorului elementar asupra trifluorurilor respective:

$$CeF_3 + 1/2F_2 \longrightarrow CeF_4$$

$$TbF_3 + 1/2F_2 \longrightarrow TbF_4$$

Tetrafluorura de ceriu se poate obține și direct din elemente. Prin acțiunea acidului fluorhidric asupra hidroxidului de ceriu tetravalent se obține cristalohidratul $CeF_4 \cdot H_2O$.

Încercările efectuate în scopul obținerii tetrafluorurii de praseodim, PrF_4, printr-o metodă analogă celei folosite la obținerea celorlalte tetrafluoruri, anume fluorurarea trifluorurii, au rămas fără rezultat.

Această tetrafluorură a putut fi obținută numai prin extragerea fluorurii de sodiu din combinația $Na_2[PrF_6]$, cu acid fluorhidric în atmosferă de fluor. Această combinație, izostructurală cu tetrafluorura de uraniu, UF_4, este un compus nestabil din punct de vedere termic.

După cum s-a menționat deja, tetravalența neodimului și disprosiului a fost pusă în evidență în combinațiile de forma $Cs_3[LnF_7]$ ($Ln = Nd, Dy$). Acestea au fost obținute prin fluorurarea unui amestec de sare de neodim respectiv disprosiu și halogenură de cesiu.

Clorura simplă a ceriului tetravalent nu a fost izolată, cu toate acestea au fost obținute săruri duble ale acesteia. Astfel, de exemplu, prin acțiunea piridinei asupra hidroxidului de ceriu tetravalent în soluție de acid clorhidric în metanol, se obține combinația $CeCl_4 \cdot 2py \cdot HCl$.

Halogenuri de forma LnX_2. Sînt cunoscute următoarele halogenuri ale lantanidelor divalente: LnX_2($Ln = Sm, Eu, Yb$; $X = F, Cl, Br, I$); LnX_2($Ln = Nd, Tm$; $X = Cl, I$), LnI_2($Ln = La, Pr, Gd$).

O metodă generală pentru obținerea acestor halogenuri constă în reducerea trihalogenurilor anhidre, cu metalul respectiv la temperaturi ridicate. O altă metodă folosită în general pentru obținerea diiodurilor constă în disproporționarea triiodurii la presiune redusă:

$$2SmI_3 \xrightarrow{700°C} 2SmI_2 + I_2$$

Dihalogenurile acestor elemente pot fi deasemenea obținute prin reducerea chimică sau electrochimică în soluție. Astfel, de exemplu, zincul amalgamat reduce europiul (III) la europiu (II), iar acțiunea magneziului asupra soluției alcoolice de triclorură de samariu, conduce la diclorură $SmCl_2$, greu solubilă (în aceste condiții).

Divalența lantanidelor în aceste combinații a fost pusă în evidență prin determinări structurale și magnetice. Astfel, toate difluorurile, LnF_2, sînt izostructurale și cristalizează într-o rețea de tip CaF_2, Diclorurile de samariu, europiu și iteriu sînt ortorombice. Cu excepția dibromurii de iterbiu, celelalte dibromuri sînt izostructurale cu dibromura de stronțiu. Nici una dintre diioduri nu este izostructurală cu sărurile analoge ale stronțiului sau bariului.

Izomorfismul unor dihalogenuri cu sărurile analoge ale metalelor alcalino-pămîntoase, poate constitui o dovadă pentru divalența lantanidelor în aceste combinații. Cu toate acestea unele dintre diiodurile menționate și anume acelea de lantan, ceriu, praseodim și gadoliniu, prezintă conductibilitate metalică, ceea ce conduce la formularea lor ca $Ln^{3+}(e^-)I_2^-$.

12.2.7.7. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Deoarece dintre sărurile lantanidelor cu acizi oxigenați cele care prezintă o îimportanță mai mare sînt: azotații, sulfații și carbonații, în cele ce urmează vor fi descrise aceste combinații.

Azotații lantanidelor $Ln(NO_3)_3$, se obțin prin acțiunea acidului azotic asupra oxizilor Ln_2O_3 respectivi. Din soluție apoasă se separă sub forma cristalohidraților $Ln(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$. În stare anhidră azotații nu pot fi obținuți prin simpla deshidratare a cristalohidraților lor, deoarece în aceste condiții se obțin azotați bazici. Datorită acestui fapt azotații în stare anhidră se obțin prin acțiunea dioxidului de azot lichid (N_2O_4) asupra oxizilor Ln_2O_3 (la 150°C și sub presiune).

Azotații lantanidelor sînt foarte solubili în apă, deasemenea solubili în alcool și acetonă. Azotații anhidri se disolvă deasemenea foarte ușor și cu mare degajare de căldură în apă și alcool.

Cu azotații metalelor alcaline formează azotați dubli de forma $Ln(NO_3)_3 \cdot 2\ NH_4NO_3 \cdot 6\ H_2O$, iar în prezența unui ion divalent, se obțin săruri cu un conținut mult mai mare de apă ca $2\ Ln(NO_3)_3 \cdot 3\ Mg(NO_3)_2 \cdot 24\ H_2O$.

Prin încălzire la temperaturi în jur de 850°C conduc la oxizii respectivi.

Sulfații lantanidelor în stare anhidră, $Ln_2(SO_4)_3$ se obțin prin descompunerea termică (la 400—500°C) a sulfaților acizi, care la rîndul lor se formează prin acțiunea acidului sulfuric în exces asupra oxizilor Ln_2O_3 la cald.

Prin încălzire peste 1000°C, sulfații se descompun termic, conducînd la oxizii, Ln_2O_3, respectivi. Sulfații anhidri sînt substanțe higroscopice, solubili în apă cu desvoltare de căldură. Din soluție apoasă obținută prin disolvarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților în acid sulfuric se separă sub formă de cristalohidrați, $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8\ H_2O$, care cu excepția sulfatului de ceriu cristalizează în sistemul monoclinic. Sulfatul de ceriu, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\ H_2O$ prezintă o structură ortorombică.

La 20°C solubilitatea sulfaților descrește regulat de la sulfatul de lantan la sulfatul de europiu și apoi crește. O proprietate caracteristică sulfaților este valoarea negativă pentru coeficientul de temperatură al solubilității, proprietate folosită la separarea lantanidelor ușoare de cele grele.

Cu sulfații metalelor alcaline, sulfații lantanidelor formează sulfați dubli cu compoziții variabile. Datorită diferenței observată în solubilitatea lor

sulfații dubli de forma $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3\ Na_2SO_4 \cdot 12\ H_2O$ au fost folosiți la separarea pămînturilor ceritice de cele itrice. (Sulfații dubli ai primelor elemente sînt relativ greu solubili în timp ce aceia ai ultimelor sînt ușor solubili în apă).

Carbonați. Prin adăugarea unui mic exces de carbonat de amoniu sau de sodiu, la soluția diluată a sării unui lantanid se obțin carbonații neutri alături de carbonați bazici cu compoziții diferite. În prezența unui exces de carbonat alcalin, se formează carbonați dubli.

În stare pură, carbonații neutri se pot obține prin hidroliza tricloracetaților:

$$2Nd(C_2Cl_3O_2)_3 + 3H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 6CHCl_3 + Nd_2(CO_3)_3$$

Prin încălzire la temperaturi ridicate (în jur de 900°C), carbonații se descompun conducînd final la oxizii Ln_2O_3 respectivi. Studiile termogravimetrice efectuate au stabilit că în timpul descompunerii termice apar drept produși intermediari o serie de carbonați bazici.

Carbonații lantanidelor sînt ușor atacați de acizii minerali. Cu carbonații metalelor alcaline formează săruri duble de forma generală $Ln_2(CO_3)_3 \cdot \cdot M_2CO_3 \cdot x\ H_2O$, care se obțin prin adăugarea sării unui lantanid la o soluție concentrată de carbonat alcalin.

Relativ puține săruri ale ceriului tetravalent cu acizi oxigenați au fost obținute în stare pură. Dintre acestea pot fi menționate o serie de săruri duble ca azotați dubli de ceriu și metale alcaline sau magneziu de forma: $Ce(NO_3) \cdot \cdot 2NH_4NO_3$ și $Ce(NO_3)_4 \cdot Mg(NO_3)_4$ sulfați, dubli, dintre care poate fi menționată sarea de amoniu. $Ce(SO_4)_2 \cdot 2\ (NH_4)_2SO_4 \cdot 2\ H_2O$.

Dintre sărurile lantanidelor divalente, samariu, europiu și iterbiu, cu acizi oxigenați pot fi menționate în primul rînd carbonații și sulfații. Datorită solubilității lor reduse aceștia se obțin relativ ușor, prin precipitare.

Carbonații $LnCO_3(Ln = Sm, Eu, Yb)$ sînt izostructurali cu carbonatul de bariu și stronțiu. Sulfații de samariu și europiu, $SmSO_4$ respectiv $EuSO_4$ sînt deasemenea izostructurali cu sulfatul de bariu, sulfatul de iterbiu însă prezintă o structură hexagonală de tipul fosfatului de ceriu $CePO_4$.

12.2.7.8. COMBINAȚII COMPLEXE

În momentul de față literatura de specialitate semnalează un număr relativ mare de combinații complexe în care elementele lantanide funcționează ca ioni metalici centrali.

Cu toate acestea atît numărul acestor combinații cît și tipurile cărora ele aparțin rămîn mult limitate față de acelea ale metalelor tranziționale de tip *d*. Pe lîngă aceasta combinațiile complexe ale lantanidelor prezintă diferențe importante în ceea ce privește natura legăturii metal-ligand și proprietățile lor generale în comparație cu acelea ale celorlalte metale tranziționale.

Diferențele observate în comportarea generală a combinațiilor complexe ale celor două tipuri de metale tranziționale sînt determinate în cea mai mare măsură de particularitățile electronice și sterice ale ionilor res-

pectivi. Printre proprietăţile caracteristice elementelor lantanide, importante din punctul de vedere considerat, pot fi menţionate:

— ecranarea orbitalelor $4f$ (şi a electronilor care le ocupă) de către octetul $5s^2\ 5p^6$, faţă de interacţia cu ligandul, ceea ce face ca acestea să nu fie disponibile pentru formarea legăturilor, şi în consecinţă în sistemele considerate să se realizeze legături nedirecţionale, cu caracter electrostatic considerabil.

— fiecare dintre ionii elementelor lantanide, în diversele lor stări de oxidare (Ln^{3+}, Ln^{4+}, Ln^{2+}) este relativ voluminos pentru specia pe care o reprezintă din punct de vedere al sarcinei. Datorită acestui fapt atracţia electrostatică exercitată asupra liganzilor este relativ redusă, tăria legăturilor astfel formate, de asemenea.

Fără îndoială că posibilitatea unor interacţii de tip covalent nu poate fi complet exclusă. În acest sens există unele dovezi bazate pe efecte nefelauxetice.

Cuplate, cele două particularităţi ale ionilor lantanidelor conduc la concluzia că aceştia aparţin acceptorilor de clasă *a* în *clasificarea lui Ahrland-Chatt-Davies*, sau acizilor tari în *clasificarea lui Pearson*. Datorită acestui fapt este de aşteptat şi experienţa confirmă că majoritatea combinaţiilor complexe ale acestor elemente conţin în special liganzi cu atomi donori oxigen sau liganzi cu atomi donori micşti oxigen şi azot. Numărul combinaţiilor complexe conţinînd liganzi numai cu atomi donori azot este în general limitat, iar al combinaţiilor complexe conţinînd liganzi cu alţi atomi donori este foarte mic.

Există o serie de date experimentale care atestă labilitatea sferei de coordinare a acestor combinaţii. Dintre acestea pot fi menţionate datele referitoare la sinteza lor, la procesele de schimb ionic şi extracţie cu solvenţi ca şi o serie de date cinetice. Acest lucru limitează într-o măsură considerabilă numărul combinaţiilor complexe ale acestor elemente ca şi posibilităţile lor de izomerie. Mai mult decît atît, prin disolvare, combinaţiile complexe îşi pot modifica compoziţia sferei lor de coordinare, ceea ce face ca o combinaţie dată odată disolvată să nu mai poată fi recuperată ca atare.

Această comportare este o consecinţă a faptului că molecula de apă şi ionul hidroxil (OH^-) sînt liganzi deosebit de caracteristici pentru ionii lantanidelor (ionul OH^- este un ligand mai caracteristic chiar decît molecula de apă). În soluţie apoasă orice ligand intră în competiţie cu cantităţi mari de apă, pentru poziţiile de coordinare, ceea ce limitează într-o măsură considerabilă tipurile de combinaţii complexe izolabile. Moleculele de apă coordinate pot fi deplasate numai de liganzi puternici, în general agenţi de chelare, care formează combinaţii complexe suficient de stabile pentru a fi izolate. Aceasta înseamnă că în soluţie apoasă pot exista ca entităţi numai speciile formate cu liganzii cei mai caracteristici.

Combinaţiile complexe conţinînd liganzi polidentaţi (liganzi de chelare) sînt mult mai numeroase decît toate celelalte specii complexe. Aceasta, este fără îndoială o consecinţă a faptului că procesul de chelare conduce la specii mult mai stabile, decît acelea realizate cu liganzi avînd aceeaşi atomi donori, dar monodentaţi care conduc la structuri nechelate.

Aceste particularități ale combinațiilor complexe ale lantanidelor conduc la concluzia că din multe puncte de vedere, acestea se aseamănă mult mai mult cu combinațiile metalelor alcalino-pămîntoase (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) decît cu acelea ale metalelor tranziționale .

Pe baza scăderii razei ionice a lantanidelor cu numărul atomic și în condițiile unei interacții electrostatice lantanid-ligand, este de așteptat ca stabilitatea relativă a combinațiilor complexe ale acestor elemente cu un ligand dat să crească cu numărul atomic.

Din examinarea valorilor constantelor de formare disponibile pentru combinațiile complexe ale lantanidelor cu diverși liganzi se ajunge la concluzia că pentru ionii tripozitivi ai lantanidelor mai ușoare (de la La^{3+} la Eu^{3+} sau Gd^{3+}) acestea cresc regulat cu descreșterea razei independent de ligandul folosit. Acest lucru poate fi interpretat ca indicînd interacții cation — ligand predominant electrostatice.

Pentru combinațiile complexe ale lantanidelor mai grele, variația constantelor de stabilitate este mult mai complexă și pare să fie dependentă de natura ligandului folosit.

O consecință a volumului ionic relativ mare al elementelor lantanide, este realizarea în combinațiile lor complexe a unor numere de coordinație mai mari decît șase. Pe baza determinărilor structurale s-a stabilit pentru aceste elemente o varietate mare de numere de coordinație și anume 6, 7, 8, 9, 10 și 12, dintre care octacoordinarea este probabil cea mai caracteristică pentru ionii lantanidelor grele. Pentru numere de coordinație mari ca cele indicate pentru combinațiile acestor elemente, posibilitățile de izomerie geometrică sau optică sînt de asemenea mari. Cu toate acestea nici una din determinările de structură cristalină efectuate nu a stabilit mai mult decît un aranjament molecular.

Combinații complexe cu liganzi conținînd oxigen ca atom donor. După cum era de așteptat pe baza celor menționate, combinațiile complexe ale lantanidelor în care drept liganzi funcționează sisteme cu atomi donori oxigen sînt deosebit de caracteristice pentru aceste elemente. Din această categorie de liganzi pot fi menționați apa și în special liganzi de chelare cum sînt β-dicetonele, acizii carboxilici bibazici (de exemplu acidul oxalic), acizi hidroxicarboxilici (de exemplu acidul gluconic, lactic, tartric, citric etc.).

Dintre acestea pot fi menționate combinațiile:

$$[Nd(H_2O)_9]X_3 \qquad (X = Cl,\ BrO_3)$$

$$[Ln(H_2O)_9](C_2O_5SO_4)_3 \qquad (Ln = Pr,\ Er,\ Y)$$

$$[Ln(\beta\text{-diacetonă})_3]\ ; \qquad [Ln(\beta\text{-dicetonă})_4]^-$$

$$[Ln(C_2O_4)_n]^{3-2n} \quad n \geqslant 2$$

Compoziția combinațiilor complexe pe care ionii tripozitivi ai lantanidelor le formează cu hidroxiacizii depinde de pH-ul soluției și de concentrația în acid.

Combinații complexe cu liganzi conținînd azot și oxigen ca atomi donori. Din această categorie pot fi menționate combinațiile lantanidelor cu aminoacizi și în special cu acizii aminopolicarboxilici (de exemplu IMDA,

NTA) şi poliaminopolicarboxilici (cum sînt acizii EDTA, DCTA, DTPA). Această ultimă clasă de combinaţii au fost mult studiate în vederea folosirii lor la separarea lantanidelor.

Dintre combinaţiile conţinînd aceşti liganzi izolate în stare solidă pot fi menţionate:

$$HLn(EDTA) \cdot nH_2O$$

$$M^I Ln(EDTA) \cdot mH_2O$$

$$Na_3Ln(NTA)_2$$

$$Ba[Ln(DCTA)]_2 \cdot xH_2O$$

$$Ln(HEDTA) \cdot yH_2O$$

Aceste combinaţii se caracterizează printr-o mare stabilitate în soluţie apoasă.

Combinaţii complexe cu liganzi conţinînd azot ca atom donor. Din această categorie pot fi menţionate combinaţiile conţinînd amine heterociclice -fenantrolină, dipiridil — şi diamine alifatice cum sînt etilendiamina şi propilendiamina.
De exemplu:

$$Ln\ phen_2(NO_3)_3$$

$$Ln\ dpy_2(NO_3)_3$$

$$Ln\ phen_3(ClO_4)_3$$

$$Ln\ dpy_3X_3 \qquad X = Cl^-,\ SCN^-,\ NO_3^-,\ CH_3CO_2^-$$

$$Ln\ en_3(NO_3)_3$$

$$Ln\ pn_3(NO_3)_3$$

$$Ln\ (dien)_2(NO_3)_3$$

$$[Ln\ en_4](ClO_4)_3$$

$$[Ln\ pn_4]\ (ClO_4)_3$$

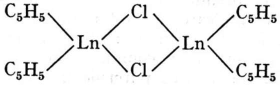
$$[Ln\ phen_4]\ (ClO_4)_3$$

Pentru combinaţiile complexe conţinînd ionul azotat, spectrele indică atît specii azotat ionice cît şi coordinate.

Combinaţii organo-metalice. Un aspect relativ nou în chimia coordinativă a lantanidelor este acela referitor la compuşii organo-metalici ai acestor elemente. Dintre aceştia mult studiaţi sînt compuşii ciclopentadienilici, care aparţin următoarelor tipuri principale:

$Ln(C_5H_5)_3$	Ln = toate lantanidele
$Ln(C_5H_5)_2$	Ln = Eu, Yb, Sm
$(C_5H_5)_2LnCl$	Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb
$(C_5H_5)LnCl_2 \cdot 3THF$	

În solvenți nepolari combinațiile de forma $(C_5H_5)LnCl$ prezintă o structură dimeră, halogenul funcționînd ca punte:



Momentele magnetice ale tuturor compușilor ciclopentadienilici sînt acelea ale ionilor liberi corespunzători. Această comportare a fost interpretată ca indicînd neparticiparea orbitalelor 4*f* la legătură, care rămîn astfel neafectate de prezența cîmpului liganzilor.

Relativ recent au fost obținute combinații ciclooctatetraenilice de forma $K[Ln(COT)_2]$(Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Tb) ca și combinațiile Eu(COT) și Y(COT) care se oxidează la aer în mod exploziv.

12.2.8. APLICAȚIILE LANTANIDELOR ȘI ALE COMPUȘILOR LOR

Mult timp lantanidele au fost considerate ca lipsite de perspectiva unor utilizări practice importante sau ca avînd posibilități reduse de aplicare (fabricarea pietrelor de brichetă). În momentul de față gama utilizărilor acestor elemente, în stare metalică sau sub formă de combinații, este foarte largă și cuprinde cele mai diferite domenii ale industriei și științei. Dintre acestea unele sînt bine conturate, altele reprezintă aplicații posibile, prevăzute pe baza cercetărilor efectuate în ultimul timp.

Prima aplicație practică a lantanidelor a fost folosirea lor la confecționarea sitelor pentru lămpile cu gaz (dioxid de toriu ThO_2 cu un adaos de 1% dioxid de ceriu, CeO_2).

Sub formă de metal mixt, aliat cu fierul, lantanidele au fost de asemenea folosite la confecționarea pietrelor de brichetă.

Dintre domeniile în care lantanidele cunosc în momentul de față numeroase aplicații, poate fi menționat în primul rînd acela al metalurgiei.

Au fost realizate numeroase tipuri de aliaje ale magneziului și aluminiului conținînd lantanide. Aliajele de magneziu cu pămînturi rare, prezintă importanță industrială, deoarece unele dintre acestea au proprietăți mecanice mai bune decît oricare aliaj de magneziu cunoscut.

Aliajele de aluminiu și ceriu, găsesc o largă aplicație la fabricarea pieselor foarte rezistente la rupere, la temperaturi ridicate. Adaosul unor cantități neînsemnate de lantanide (lantan-neodim 3%) la aliajele de magneziu, aluminiu și zinc măresc intervalul de temperatură, la care se poate lucra cu aceste aliaje, de la 150 la aproximativ 300°C.

Se cunosc și alte aliaje cu proprietăți deosebite, care pe lîngă elemente cum sînt cupru, nichel, cobalt, conțin cantități mici de lantanide.

Datorită caracterului lor puternic reducător, lantanidele sînt folosite ca dezoxidanți și desulfuranți în metalurgia unor elemente și mai ales a fieru-

lui. Oxizii și sulfurile care se formează în aceste condiții sînt produși foarte refractari și foarte puțin solubili în baia topită, cu o densitate inferioară aceleia a fierului, ceea ce permite eliminarea lor în sgură.

Largi posibilități de aplicare găsesc lantanidele în industria sticlei, mai ales a varietăților speciale de sticlă și a materialelor abrazive.

Deoarece marea majoritate a combinațiilor lantanidelor (cu excepția acelora de lantan și lutețiu) absorb puternic în regiunile infra-roșu, vizibil sau ultra-violet, prezența unora dintre aceste elemente în sticle, imprimă acestora proprietăți absorbante pentru un anumit domeniu spectral. De exemplu, sticlele conținînd de la 2 la 4% dioxid de ceriu, prezintă o absorbție totală pentru ultraviolet, datorită faptului că ionul ceriu (IV) absoarbe foarte puternic în acest domeniu spectral.

În prezența compușilor altor lantanide se pot realiza sticle absorbante, pentru alte domenii spectrale. Astfel de sticle sînt folosite la obținerea unor lentile speciale, a filtrelor pentru diverse instrumente optice, precum și la confecționarea ochelarilor de protecție la sudură.

Dioxidul de ceriu este de asemenea folosit pentru decolorarea sticlei industriale. Datorită prezenței unor cantități mici de ioni de fier, aceasta este mai mult sau mai puțin intens colorată. Ionii fierului divalent absorb de zece ori mai mult decît ionii fierului trivalent. Eliminarea acestui neajuns, adică oxidarea fierului di- la trivalent, se realizează pe cale chimică. Față de oxidanții folosiți în acest scop (oxizi de arsen și stibiu) dioxidul de ceriu prezintă o serie de avantagii (sticlele își păstrează transparența sub acțiunea îndelungată a radiațiilor dintr-un domeniu larg al spectrului).

Neutralizarea culorii galbene produsă de ionii fierului trivalent se realizează printr-o decolorare fizică și anume prin adăugarea unui oxid cu tentă complementară. Oxidul de neodim de culoare roz-violacee poate compensa culoarea datorită oxizilor de fier, conducînd la o sticlă de calitate superioară aceleia care se realizează cu alți decoloranți.

Lantanidele singure sau asociate cu alte elemente permit obținerea unei game foarte variate de sticle colorate. Principalele elemente folosite în acest scop sînt neodimul și praseodimul. Caracteristica principală a sticlelor colorate cu aceste elemente este claritatea lor foarte mare.

Oxidul de lantan de mare puritate ($> 99,95\%$) este folosit la obținerea sticlelor care prezintă un indice de dispersie mic pentru un indice de refracție mare. Acest lucru aduce noi posibilități pentru confecționarea diverselor sisteme optice, deoarece în cazul sticlelor clasice, acelea care au cel mai mare indice de refracție, au de asemenea cea mai mare putere dispersivă.

Dioxidul de ceriu este folosit pe scară largă pentru lustruirea sticlelor speciale, a lentilelor de precizie, a oglinzilor de calitate etc.

Numeroși compuși ai lantanidelor sînt folosiți drept catalizatori sau promotori ai catalizei într-o varietate mare de procese ca: hidrogenare, dehidrogenare, oxidare, poliesterificare, cracarea produselor petroliere etc.

Dintre domeniile, care pînă în momentul de față prezintă o importanță științifică, poate fi menționată în primul rînd folosirea lantanidelor pentru realizarea unor temperaturi foarte scăzute. În acest scop sulfatul sau clorura de gadoliniu, substanțe puternic paramagnetice sînt introduse într-un spațiu

bine izolat, umplut cu un gaz inert. Sub acţiunea unui cîmp magnetic sarea se încălzeşte iar gazul absoarbe căldura. După evacuarea gazului şi deconectarea cîmpului magnetic, sarea de gadoliniu se răceşte la o temperatură inferioară celei iniţiale. Prin repetarea acestui ciclu de mai multe ori, se poate realiza o temperatură foarte apropiată de zero absolut. (0,0002°K).

Alte aplicaţii de aceeaşi natură sînt acelea care se referă la posibilitatea de folosire a radiaţiilor γ ale izotopilor 170-tuliu, 155-europiu, şi 144-ceriu în scopuri medicale şi în defectoscopie. Astfel, izotopul 170-tuliu, poate fi folosit la confecţionarea unor aparate Roentgen portative. În defectoscopie izotopii 170-tuliu, 155-europiu, 144-ceriu, permit controlul calităţii pieselor din oţel şi din aluminiu cu pereţi subţiri.

Izotopul 147-prometiu poate fi folosit la confecţionarea unor baterii atomice, miniatură, a căror funcţionare se bazează pe capacitatea semiconductori de a converti energia radioactivă în energie electrică. O astfel de baterie poate funcţiona cel puţin cinci ani şi poate opera la temperaturi extreme.

12.3. ACTINIDE

Sub denumirea de actinide sînt cuprinse elementele: *toriu, protactiniu, uraniu, neptuniu, plutoniu, americiu, curiu, berkeliu, californiu, einşteiniu, fermiu, mendeleviu, nobeliu* şi *laurenţiu*, care urmează după *actiniu* în sistemul periodic şi au numere atomice între 90 şi 102.

Denumirea vine de la actiniu, care aşa cum se va arăta şi în cele ce urmează nu este un actinid din punct de vedere al structurii electronice, dar care prezintă o mare asemănare în comportarea lui generală cu aceste elemente. Datorită acestui fapt actiniul este inclus în tratarea elementelor actinide, aşa cum lantanul a fost inclus în tratarea lantanidelor.

Pînă în anul 1940 erau cunoscute numai patru din aceste elemente şi anume: actiniu, toriu, protactiniu şi uraniu.

Datorită acestui fapt, pînă la descoperirea elementelor transuranice şi la stabilirea proprietăţilor lor, elementele toriu, protactiniu şi uraniu erau încadrate în grupele IV, V respectiv VI-B, fiind considerate ca homologii superiori ai elementelor din aceste grupe.

Acest lucru părea să fie justificat de comportarea lor chimică generală. Astfel, asemănător molibdenului şi wolframului, uraniul se caracterizează printr-o multiplicitate de stări de valenţă, cu o stabilitate deosebită a hexavalenţei.

Aproape în toate combinaţiile sale toriul funcţionează ca element tetravalent, ceea ce părea să justifice prezenţa lui în grupa IV. Proprietăţile protactiniului şi ale compuşilor lui erau foarte puţin cunoscute. Izomorfismul compuşilor de actiniu cu analogii lor de lantan, indicau un membru al grupei a treia.

După descoperirea primelor elemente transuranice şi după stabilirea multiplicităţii stărilor de oxidare ale neptuniului şi plutoniului s-a presupus că elementele transuranice alcătuesc familia uranidelor iar elementele transcuriu, familia curidelor. După obţinerea elementelor cu numere atomice mai mari însă, s-a stabilit că începînd cu elementul curiu, trivalenţa devine starea de oxidare caracteristică, elementele respective prezentînd o analogie perfectă cu lantanidele corespunzătoare.

G. T. Seaborg, descoperitorul unui număr mare de elemente transuranice a emis ipoteza existenţei unei serii de elemente tranziţionale *f*, actinidele, întru totul analoagă lantanidelor.

Pe baza dovezilor acumulate prin descoperirea tuturor elementelor din această serie, în momentul de faţă, teoria actinidică este unanim acceptată.

În studiul acestor elemente s-au întîmpinat dificultăţi mari, generate de faptul că toţi izotopii semnalaţi pînă în momentul de faţă sînt radioactivi. Această proprietate, a cărei intensitate pe unitatea de masă (activitatea specifică) creşte cu numărul atomic, face deosebit de dificilă manevrarea acestor elemente, în special a elementelor transuraniu şi afectează stabilitatea compuşilor în stare solidă, ceea ce îngreunează studiul acestora. Dintre elementele actinide numai izotopii *toriu*-232, *uraniu*-235 şi *uraniu*-238, se caracterizează printr-o viaţă medie suficient de mare, pentru ca manevrarea lor şi a compuşilor lor să nu impună precauţii speciale.

S-a observat de asemenea că stabilitatea combinaţiilor acestor elemente, depinde de activitatea specifică a izotopului folosit. În acest sens se poate menţiona faptul că se pot obţine combinaţii ale curiului (IV) numai cu izotopul *curiu*-244 (viaţă medie 17,6 ani) în timp ce cu izotopul *curiu*-242 (viaţă medie 163 zile) nu se pot obţine astfel de combinaţii. Diferenţa observată în comportarea chimică a celor doi izotopi a fost atribuită activităţii α mult mai intense a izotopului cu număr de masă 242, care determină o descompunere, prin radiaţie mult mai rapidă a compuşilor respectivi, decît face izotopul cu număr de masă 244. În acelaşi mod se explică diferenţa observată în stabilitatea compuşilor altor elemente actinide.

O altă proprietate a acestor elemente care generează o serie de dificultăţi în studiul lor este toxicitatea lor mare, ingerate acestea sînt cu mult mai toxice decît acidul cianhidric.

Din cele menţionate reese evident faptul că studiul acestor elemente a impus dezvoltarea unor tehnici experimentale noi care să ţină seama atît de cantităţile mici disponibile şi de viaţa medie extrem de scurtă a unor izotopi cît şi de radioactivitatea şi toxicitatea lor foarte mare. Datorită acestui fapt nu este surprinzător că datele referitoare la comportarea elementelor actinide în special a celor grele (elemente transcaliforniu) sînt mult limitate.

Proprietăţile şi comportarea generală a unor elemente transuraniu însă, în special ale plutoniului sînt cunoscute mai bine decît acelea ale multor elemente stabile. Acest lucru este justificat de multiplele aplicaţii ale acestui element.

Cu toate greutăţile întîmpinate în studiul acestor elemente, trebuie subliniat faptul că sînt studiate procese la care participă izotopi ai actinidelor grele, caracterizaţi printr-o viaţă medie extrem de scurtă uneori de cîteva

ore și cu o radioactivitate foarte intensă, în cantități apreciate prin număr de atomi (zeci de atomi). Acest lucru reflectă posibilitățile metodelor experimentale de studiu, disponibile în momentul de față.

După cum s-a menționat deja intensitatea radioactivității (pe unitatea de masă) crește cu numărul atomic astfel încît elementele actinide cu numere atomice mai mari decît 100, se caracterizează printr-o stabilitate foarte redusă a nucleelor lor.

Cu toate acestea, este interesant de menționat faptul că o serie de calcule efectuate pe baza teoriilor dezvoltate asupra stabilității nucleare a elementelor foarte grele (supergrele) nedescoperite încă, au condus la concluzia că în regiunea numerelor atomice cuprinse între 110 și 114, elementele s-ar caracteriza printr-o stabilitate crescută, formînd așa numita „insulă de stabilitate". Pe baza calculelor efectuate s-au apreciat chiar și s-au discutat proprietățile chimice și fizice posibile pentru aceste elemente.

12.3.1. CARACTERE GENERALE

12.3.1.1. STRUCTURA ELECTRONICĂ

Din punct de vedere al structurii lor electronice, actinidele, elemente tranziționale de tip *f*, se caracterizează prin completarea nivelului 5*f*, constituind astfel o grupă de elemente întru totul analoagă lantanidelor.

Cu toate acestea, între elementele celor două serii (4*f* și 5*f*) se observă și unele diferențe și anume:

— stabilizarea nivelelor 5*f* și 6*d* cu creșterea numărului atomic, are loc într-un mod puțin diferit la actinide, față de stabilizarea nivelelor 4*f* și 5*d* la lantanide. Astfel nivelul 5*f*, devine mai stabil față de nivelul 6*d*, numai după ocuparea lui cu un anumit număr de electroni și anume după uraniu, cum indică puțin exagerat și diagrama din fig. 12.8.

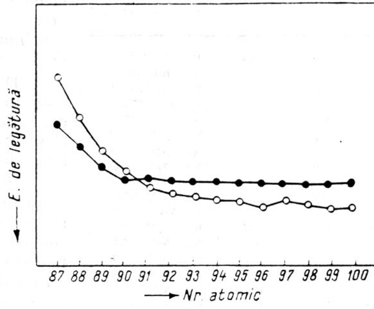


Fig. 12.8. Diagrama energiei de legătură a electronilor 5*f* și 6*d* pentru elementele mai grele (În desen 5*f* este redat cu linii subțiri iar 6*d* prin linii îngroșate).

— la elementele actinide, cu numere atomice cuprinse între 91 și 95 (uraniu, neptuniu, plutoniu și americiu), energiile nivelelor $5f$ și $6d$ sînt foarte apropiate, ceea ce explică multiplicitatea stărilor de valență observată la acestea.

— cu creșterea numărului atomic se constată o stabilizare a nivelului $5f$, ceea ce se reflectă și în predominarea trivalenței la elementele respective.

Aceste particularități ale structurii electronice a elementelor actinide rees deosebit de clar din examinarea diagramei din fig. 5.1, care reprezintă variația energiei orbitalelor atomice în funcție de numărul atomic.

După cum se poate ușor observa din această diagramă, energia orbitalelor $5f$, scade mult mai încet decît aceea a orbitalelor $7s$ și și $7p$. Datorită acestui fapt, la elementele franciu și radiu care urmează după radon, are loc ocuparea cu electroni a nivelului $7s$.

Analog situației observate la lantanide, după completarea nivelului $7s$, are loc o descreștere bruscă în energie a nivelelor $5f$ și $6d$, ceea ce determină stabilizarea lor rapidă față de orbitalele $7p$.

Ca o consecință a acestui fapt, la elementul care urmează după radiu, actiniul, electronul distinctiv este un electron $6d$, deoarece acesta reprezintă nivelul cel mai convenabil din punct de vedere energetic. La elementele care urmează după actiniu însă, energiile nivelelor $6d$ și $5f$ rămîn un timp așa de apropiate încît configurațiile electronice exacte ale elementelor respective sînt determinate de interacțiile interelectronice.

Din analiza datelor spectrale s-a stabilit că, în stare gazoasă, atomii elementului toriu, primul membru al acestei serii, nu conțin electroni în nivelul $5f$. De asemenea configurația electronică a stării fundamentale a protactiniului este nesigură fiind indicate mai multe formulări, care fără îndoială se deosebesc foarte puțin din punct de vedere energetic și sînt fără consecințe asupra comportării chimice a elementului respectiv.

Tabelul 12.14

Structura electronică a elementelor actinide

Element	Simbol	Nr. atomic Z	Structura electronică
Actiniu	Ac	89	[Rn] $6d^1 7s^2$
Toriu	Th	90	[Rn] $6d^2 7s^2$
Protactiniu	Pa	91	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$ sau $5f^1 6d^2 7s^2$
Uraniu	U	92	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$
Neptuniu	Np	93	[Rn] $5f^5\ 7s^2$
Plutoniu	Pu	94	[Rn] $5f^6\ 7s^2$
Americiu	Am	95	[Rn] $5f^7\ 7s^2$
Curiu	Cm	96	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$
Berkeliu	Bk	97	[Rn] $5f^8 6d^1 7s^2$ sau $5f^9\ 7s^2$
Californiu	Cf	98	[Rn] $5f^{10}\ 7s^2$
Einșteiniu	Es	99	[Rn] $5f^{11}\ 7s^2$
Fermiu	Fm	100	[Rn] $5f^{12}\ 7s^2$
Mendeleviu	Me	101	[Rn] $5f^{13}\ 7s^2$
Nobeliu	No	102	[Rn] $5f^{14}\ 7s^2$
Lawrenciu	Lr	103	[Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$

Elementul următor, uraniul, pare să posede fără echivoc configurația [Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$, iar la elementele care urmează după acesta are loc completarea în continuare a nivelului $5f$, care devine nivelul cel mai stabil.

După cum reese și din datele indicate în tabelul 12.14, configurația electronică a acestor elemente este asemănătoare aceleia a lantanidelor analoage.

Pentru elementele actinide de la începutul seriei diferențele între energiile de legătură ale electronilor $5f$ și $6d$ sînt în domeniul energiei legăturilor chimice, ceea ce explică faptul că tranziția unui electron dintr-un nivel în-

tr-altul se poate produce relativ uşor. Ca o consecinţă a acestui fapt, structura electronică a unui element dat, într-o stare de oxidare dată, poate să varieze în funcţie de natura compusului, ca şi de starea în care acesta se găseşte (soluţie sau stare solidă). Cu creşterea numărului atomic însă, astfel de tendinţe devin mai puţin importante.

Datorită acestui fapt actiniul şi toriul, primele elemente din seria actinidelor, nu manifestă încă o asemănare pronunţată cu lantanidele şi prezintă unele analogii în comportarea lor generală cu elementele tranziţionale de tip *d*.

Nivelul electronic 5*f* se caracterizează de asemenea prin faptul că este mai puţin concentrat în apropierea nucleului şi mai puţin ecranat de nivelele exterioare ocupate decît este nivelul 4*f*. Extinderea spaţială a orbitalelor 5*f* faţă de orbitalele 6*s* şi 6*p* este mai mare decît aceea a orbitalelor 4*f* faţă de orbitalele 5*s* şi 5*p*, fiind comparabilă cu aceea a orbitalelor 3*d*. Acest lucru explică participarea electronilor 5*f* la formarea legăturilor chimice.

Prin această comportare, actinidele ocupă o poziţie intermediară între lantanide şi elementele tranziţionale de tip d, în sensul că orbitalele 5*f* nu sînt ecranate ca orbitalele 4*f* ale lantanidelor, dar nu sînt nici aşa uşor disponibile ca orbitalele *d* ale metalelor tranziţionale.

12.3.1.2. STĂRI DE OXIDARE

Datele referitoare la chimia actinidelor conduc la concluzia că aceste elemente realizează în combinaţiile lor o varietate mai mare de stări de oxidare decît lantanidele. Această diferenţă este o consecinţă a particularităţilor structurii lor electronice.

După cum s-a menţionat deja, electronii 5*f*, în special primii, pot participa la formarea legăturilor chimice. Din această cauză chiar în condiţiile în care ocuparea nivelului 5*f* este preferată din punct de vedere energetic, actinidele ca de exemplu neptuniul, plutoniul şi americiul pot funcţiona în stări de oxidare superioare. Cu creşterea numărului de electroni în nivelul 5*f*, participarea acestor electroni la formarea legăturilor chimice devine mult mai dificilă ceea ce conduce la o stabilizare foarte pronunţată a trivalenţei pentru actinidele mai grele. Această comportare, este o consecinţă a contracţiei actinidelor, care determină o ecranare mai bună a nivelului 5*f* faţă de cîmpurile exterioare şi o creştere a diferenţei de energie între orbitalele 5*f* şi orbitalele exterioare.

În tabelul 12.15 sînt prezentate stările de oxidare semnalate pentru elementele actinide.

Tabelul 12.15

Stările de oxidare ale elementelor actinide (*a*)

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)*b*		(2)				2	$\underline{2}$	
3	(3)	(3)	3	3	3	$\underline{3}$	$\underline{3}$	$\underline{3}$	$\underline{3}$	$\underline{3}$	$\underline{3}$	$\underline{3}$	3	$\underline{3}$
	$\underline{4}$	4	4	4	$\underline{4}$	4	4	4	4					
		$\underline{5}$	5	$\underline{5}$	5	5								
			$\underline{6}$	6	6	6								
				7	7									

a) Cele mai stabile stări de oxidare în soluție apoasă sînt subliniate
b) Stare de oxidare cunoscută numai în soluție solidă, diluată în CaF_2.

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 12.15, se desprind următoarele tendințe în variația stabilității stărilor de oxidare ale actinidelor:

— de la actiniu la uraniu stabilitatea stărilor de oxidare superioare crește progresiv de la trei la șase, ceea ce corespunde unei configurații electronice f^0,

— de la uraniu la americiu stabilitatea stărilor de oxidare scade de la șase la trei, deși pentru toate aceste elemente este caracteristică o multiplicitate de stări de valență. Există indicații pentru neptuniu (VII) și plutoniu (VII),

— după americiu trivalența devine starea de oxidare comună; pentru elementele mendeleviu și nobeliu s-a stabilit prezența în soluție apoasă a speciilor divalente.

Aceste observații referitoare la stabilitatea stărilor de oxidare individuale ale elementelor actinide sînt valabile pentru soluții apoase, în absența agenților complexanți.

Comparativ cu lantanidele, se poate aprecia că în general pentru actinidele ușoare stările de oxidare superioare, iar pentru actinidele grele, stările de oxidare inferioare sînt mult mai stabile decît pentru homologii lor lantanidici.

Acest lucru este ilustrat de diagramele din fig. 12.9 care reprezintă variația diferenței de energie între stările fundamentale ale configurațiilor electronice $f^n s^2$ și $f^{n-1}d^1s^2$ pentru cele două serii de elemente tranziționale de tip *f*, lantanide și actinide, în stare gazoasă.

Din examinarea acestor diagrame se constată că pentru $1 \leqslant n \leqslant 3$ adică pentru toriu, protactiniu și uraniu este preferată o configurație $5f^n6d^17s^2$ iar pentru $n = 6$ respectiv $n = 7$, în cazul actinidelor și pentru *n* cuprins între 4 și 7 în cazul lantanidelor, configurația f^ns^2 este favorizată din punct de vedere energetic.

La elementele din prima jumătate a seriilor, nivelul 4*f* (pentru lantanide) este cu 1.5 eV mai favorabil din punct de vedere energetic decît nivelul 5*f* (pentru actinide). Aceasta înseamnă că energia necesară promovării unui electron 5*f* în nivelul 6*d* este mai mică decît aceea necesară promovării unui electron 4*f* în nivelul 5*d*. Aceste date reprezintă o indicație cantitativă a faptului că pentru elementele actinide pot fi disponibili pentru legătură un

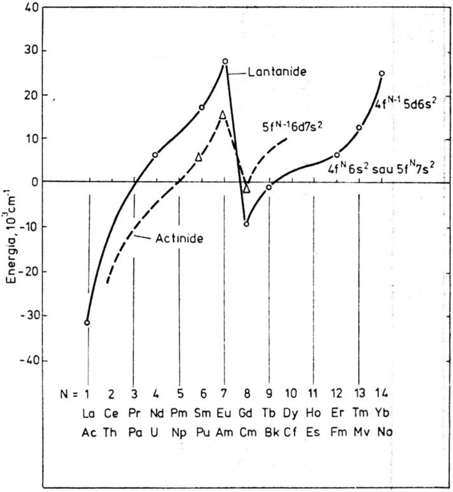


Fig. 12.9. Variația diferenței relative între stările fundamentale ale configurațiilor f^ns^2 și $f^{n-1}d^1s^2$

număr mai mare de electroni, decît pentru lantanidele analoage și în consecință actinidele pot funcționa în stări de oxidare superioare, trivalenței.

Pentru elementele din cea de a doua jumătate a seriilor însă, energia necesară promovării unui electron $5f$ în nivelul $6d$ este mai mare decît cea necesară promovării unui electron $4f$ în nivelul $5d$.

Acest raport al energiilor explică stabilitatea stărilor de oxidare inferioare ale ultimelor elemente ca și proprietatea unor actinide grele de a funcționa ca elemente divalente.

Variația observată în stabilitatea stărilor de oxidare ale elementelor actinide ar putea fi asociată cu variația, de-a lungul seriei, a potențialelor superioare de ionizare (al patrulea și mai mari) (tabelul 12.16).

În seria actinidelor ca de altfel și în seria lantanidelor se constată o creștere a sarcinii nucleare efective cu Z (atribuită ecranării destul de slabe a unui electron f de altul). Consecințele acestui fapt sînt pe de o parte contracția întregului nivel f cu creșterea lui Z — contracția actinidică —, iar pe de altă parte creșterea potențialelor superioare de ionizare cu numărul atomic. Pentru elementele de la începutul seriei potențialele de ionizare sînt relativ joase, cu creșterea numărului atomic însă se observă o creștere pronunțată a acestora. În același sens este de așteptat o descreștere în stabilitatea stărilor de oxidare superioare pentru elementele respective.

Tabelul 12.16

Potențiale formale ale elementelor actinide (V, 1M $HClO_4$)

	An^{+3}/An^{2+}	An^{3+}/An°	An^{4+}/An^{3+}	An^{4+}/An°	AnO_2^{+}/An^{4+}	AnO_2^{+}/An°	AnO_2^{2+}/AnO_2^{+}	AnO_2^{2+}/An^{4+}	$\frac{AnO_2^{2+}}{An^{3+}}$	$\frac{An(VII)}{An(VI)}$
Ac		−2,62								
Th			−2,4	−1,8		−0,97				
Pa					−0,29		0,063	0,338	0,015	
U		−1,85	−0,631		0,613		1,1364	0,9377	0,6769	> 2,07
Np		−1,83	0,1551		0,739		0,9164	1,0433	1,0228	0,847
Pu		−2,08	0,9819		1,1702		1,60	1,38	1,70	
Am	−2,93	−2,42	2,34		1,16					
Cm	−5,0	−2,31	3,24							
Bk	−3,4		1,64							
Cf	−1,9	−2,32	> 1,60							
Es	−1,60									
Fm	−1,3									
Md	−0,15									
No	1,45									

Acest lucru poate fi interpretat în sensul că deși energia de hidratare (pentru sistemele în soluție) sau energia de rețea (pentru sistemele în stare solidă) crește cu scăderea razei ionice a elementelor actinide, aceste efecte nu pot compensa creșterea în același sens, a termenului endotermic al procesului considerat.

Stabilitatea speciilor ionice, An^{3+}, pentru elementele de la sfîrșitul seriei, este o consecință a raportului favorabil în care se găsesc între ele entalpiile de hidratare ale acestora (sau energia de rețea) și potențialele de ionizare ale elementelor respective.

Pe baza potențialelor de ionizare se pot explica de asemenea variațiile în detaliu, observate în stabilitatea stărilor de oxidare ale actinidelor.

Pe baza structurii lor electronice, (existența nivelelor $4f$, $5d$, $6s$ și $6p$ complet ocupate) este de așteptat o creștere în raza ionică pentru fiecare element actinid comparat cu analogul lui lantanid.

Pentru elementele de la începutul seriei, această diferență este de aproximativ 7%, dar cu creșterea numărului atomic diferența scade, astfel încît raza ionului Cf^{3+} este numai cu aproximativ 4% mai mare decît aceea a ionului Dy^{3+}. Această creștere în rază determină la rîndul ei o reducere în sarcină nucleară efectivă la care sînt supuși electronii $5f$, în comparație cu electronii $4f$ (în condiții în rest comparabile). Pentru elementele actinide de la începutul seriei, sarcina nucleară efectivă este cu aproximativ 14% mai mică iar pentru californiu cu aproximativ 8% mai mică decît aceea corespunzătoare lantanidelor analoage.

Pe lîngă aceasta, nivelele electronice care se interpun între lantanide și actinide produc o ecranare suplimentară a electronilor $5f$ față de nucleu, ceea ce are o contribuție importantă la realizarea sarcinei nucleare efective. Ca o consecință a celor menționate este de așteptat ca potențialele de ionizare superioare a cel puțin pentru primele actinide să fie mult mai mici decît acelea ale lantanidelor analoage. O dovadă calitativă în acest sens este proprietatea acestor elemente de a realiza relativ ușor stări de oxidare superioare.

În tabelul 12.16 sînt indicate valorile potențialelor formale pentru diferite cupluri ale elementelor actinide. Pentru speciile ionice, care nu apar în soluție apoasă, datorită caracterului lor puternic oxidant sau reducător valorile potențialelor incluse în tabelă, sînt calculate.

Deși actinidele sînt elemente puternic electropozitive ca și lantanidele, variația potențialelor de reducere $An^{3+}(aq)/An^0(s)$ pentru primele actinide este diferită de aceea observată pentru lantanidele corespunzătoare.

Astfel după cum indică de altfel și datele din tabelul 12.16, valorile potențialelor $An^{3+}(aq)/An^0(s)$ descresc de la $-1{,}85$ V pentru uraniu la $-2{,}42$ V pentru americiu, în timp ce la lantanide se constată o variație foarte blîndă în valoarea acestui potențial și anume de la $-2{,}52$ V pentru lantan la $-2{,}25$ V pentru lutețiu. Această diferență în comportare ar putea fi atribuită naturii diferite din punct de vedere al configurației electronice (caracterului nelantanidic) al primelor actinide.

Pe baza valorilor indicate în tabelul 12.16 pentru potențialele cuplurilor $An^{3+}(aq)/An^{2+}(aq)$, se poate aprecia că tendința actinidelor de a funcționa ca elemente divalente este de așteptat să crească de la californiu la nobeliu, ceea ce se și constată experimental.

În combinațiile în care actinidele funcționează ca elemente di-tri-, respectiv tetravalente, acestea sînt deobicei prezente sub formă de cationi: An^{2+}, An^{3+} și An^{4+}, în timp ce pentru stările de oxidare superioare speciile ionice prezente atît în stare solidă cît și în stare de soluție apoasă sînt oxocationi de forma MO_2^+ și MO_2^{2+} sau oxoanioni de forma $(AnO_6)^{n-}$ ($n = 4, 5, 6$).

Cele mai stabile combinații ale acestor elemente în stări de oxidare superioare sînt acelea în care drept anioni funcționează sisteme greu oxidabile ca F^- sau O^{2-}.

12.3.1.3. RAZE METALICE ȘI IONICE

Razele metalice ale actinidelor prezintă o variație mult diferită față de aceea observată la lantanide. După cum indică și datele din tabelul 12.17, la începutul seriei între actiniu și uraniu, se observă o scădere bruscă în raza metalică, care între uraniu și plutoniu rămîne destul de constantă, pentru ca după plutoniu să se constate o creștere bruscă.

Tabelul 12.17

Razele metalice și ionice ale actinidelor (A°)

Element	An^0	An^{3+}	An^{4+}	An^{5+}	An^{6+}
Ac	1,88	1,076			
Th	1,80		0,984		
Pa	1,63		0,944	0,90	
U	1,56	1,005	0,929	0,88	0,83
Np	1,55	0,986	0,913	0,87	0,82
Pu	1,60	0,974	0,896	0,87	0,81
Am	1,74	0,962	0,888	0,86	0,80
Cm	1,75	0,946	0,886		
Bk		0,935	0,870		
Cf		0,915			

Descreșterea pronunțată în raza metalică observată la elementele de la începutul seriei, asemănătoare aceleia stabilită pentru metalele tranziționale de tip *d*, este în general caracteristică sistemelor în care se completează un nivel electronic exterior. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd absența electronilor 5*f*, la aceste prime elemente actinide în stare metalică.

Spre deosebire deci de atomii în stare gazoasă (în starea lor fundamentală) pentru care nivelul 5*f* este preferat de la protactiniu, în stare metalică, nivelul 6*d* este preferat pînă la uraniu sau poate pînă la neptuniu, cel puțin pentru modificațiile cristaline stabile la temperatura ordinară.

Creșterea bruscă a razei metalice după plutoniu a fost atribuită unei modificări în configurația electronică determinată de deplasarea electronilor din nivelul 6*d* în nivelul 5*f*. Acest lucru ar avea ca efect descreșterea numărului de electroni din nivelele exterioare, disponibili pentru formarea legăturilor metalice și în consecință o descreștere în tăria acestor legături. Pe de altă parte creșterea numărului de electroni în nivelul 5*f* ar realiza o ecranare a nive-

lelor exterioare față de sarcina nucleară și prin urmare ar împiedica contracția acestora. Ambele efecte sînt de natură să conducă la creșterea razei metalice.

Este de asemenea de menționat faptul că razele metalice ale primelor actinide sînt apreciabil mai mici decît acelea ale lantanidelor corespunzătoare, în timp ce razele ionilor lor tripozitivi An^{3+} sînt ceva mai mari decît acelea ale ionilor tripozitivi ai lantanidelor Ln^{3+}. Această diferență a fost interpretată ca indicînd un număr de electroni mai mare decît trei disponibili pentru formarea legăturilor metalice la primele elemente actinide, toriu, protactiniu și uraniu. Deoarece pentru aceste elemente starea de oxidare cea mai caracteristică crește de la patru la șase, s-a presupus că acestea contribuie la legătura metalică cu un număr de electroni corespunzător valenței lor caracteristice. Razele atomice ale neptuniului și plutoniului, destul de asemănătoare cu cea a uraniului, par să indice în sensul celor discutate, că aceste elemente contribuie cu același număr de electroni ca și uraniul, la legătura metalică. Deși asemănător uraniului, neptuniului și plutoniului, americiul poate funcționa ca element hexavalent, raza lui metalică mare pare să indice o contribuție numai de aproximativ trei electroni la legătura metalică. Datorită acestui fapt, americiul poate fi considerat ca primul membru al seriei actinidelor, analogă seriei lantanidelor. Este de asemenea de menționat faptul că spre deosebire de diferența observată între razele atomice ale europiului și gadoliniului, raza atomică a americiului diferă puțin de aceea a curiului.

Asemănător lantanidelor, razele ionice ale elementelor actinide într-o stare de oxidare dată, descresc cu numărul atomic-contracția actinidică-ca o consecință a creșterii sarcinei nucleare efective în același sens.

După cum indică și datele din tabelul 12.17, această contracție este mai pronunțată pentru primele elemente, după care urmează o variație mai blîndă. Ca o consecință a acestui fapt, diferența observată în comportarea chimică a acestor elemente, devine progresiv mai mică cu creșterea numărului atomic, ceea ce face ca separarea elementelor actinide grele (de exemplu a elementelor trans-plutoniu) să devină din ce în ce mai dificilă.

12.3.1.4. **PROPRIETĂȚI OPTICE**

Pentru interpretarea proprietăților optice ale elementelor actinide este indicat să se precizeze efectul diverselor acțiuni perturbatoare asupra stărilor energetice care rezultă din configurațiile $5f^n$.

În acest sens este important de menționat că din datele spectrale obținute pentru ionii tripozitivi ai actinidelor s-a apreciat valoarea constantei spin-orbită la aproximativ $2-3\cdot10^3 cm^{-1}$ ceea ce înseamnă aproximativ de două ori valoarea observată pentru lantanide.

De asemenea din datele magnetice și spectrale disponibile pentru compușii ionici ai actinidelor, s-a apreciat că tăria cîmpului cristalin este de aproximativ 10^3 cm^{-1}, ceea ce înseamnă un ordin de mărime mai mult, decît tăria cîmpului cristalin observat la lantanide.

Din acest punct de vedere, actinidele, în special în stări de oxidare superioare, ocupă o poziție intermediară între elementele tranziționale de tip *d* și lantanide.

Astfel de sisteme caracterizate atît prin cuplare spin-orbită cît și prin interacții de cîmp cristalin relativ puternice sînt mai bine descrise printr-o schemă de cuplare intermediară, decît prin schema de cuplare Russell-Saunders. Aceasta înseamnă că pentru elementele actinide numerele cuantice de spin, orbital și intern (S, L respectiv J) nu mai sînt niște numere cuantice bune.

Spre deosebire de elementele lantanide, scindările relativ mari produse de cîmpul cristalin, au drept consecință faptul că spectrele compușilor actinidelor sînt sensibile la înconjurarea ionului metalic.

Cu creșterea numărului de electroni f, perturbarea tranzițiilor interne $5f—5f$, de către vecinătatea ionului metalic, devine mai puțin importantă, ceea ce determină o asemănare în spectrele de absorbție ale elementelor respective cu acelea ale lantanidelor corespunzătoare.

Asemănător lantanidelor, spectrele de absorbție ale elementelor actinide în diversele lor stări de oxidare se caracterizează prin prezența unui număr relativ mare de benzi, care apar în domeniile infraroșu apropiat, vizibil și ultra-violet. Acestea sînt atribuite după cum urmează:

— tranzițiilor interne $f—f$, *Laporte interzise*, care determină benzi relativ slabe (coeficienți molari cuprinși între 10 și 50 $cm^{-1}M^{-1}$) dar foarte înguste observate în domeniul ultra-violet, vizibil și infra-roșu apropiat. Aceste benzi sînt caracteristice actinidelor.

— tranzițiilor permise $5f^n \longrightarrow 5f^{n-1}\,6d^1$, care determină apariția unor benzi intense (coeficienți molari peste 1000 $cm^{-1}M^{-1}$) și largi, observate în general în regiunea ultra-violet. Intensitatea mare a acestor benzi este atribuită caracterului permis al tranzițiilor care le generează, iar lărgimea lor este atribuită faptului că aceste tranziții sînt influențate într-o măsură mare de vecinătatea ionului metalic.

— benzi cu transfer de sarcină determinate de tranziția unui electron dintr-o orbitală a liganzilor, în nivelul $5f$ al ionului metalic, largi și în general foarte intense, observate de obicei în domeniul ultra-violet, deși adesea sînt prezente și în domeniul vizibil (poziția lor depinde într-o mare măsură de natura ligandului).

Ca și în cazul tranzițiilor $5f \longrightarrow 6d$, particularitățile acestor benzi (intensitatea și lărgimea) sînt atribuite caracterului permis al tranzițiilor și faptului că acestea sînt afectate de înconjurarea ionului metalic.

Asemănător lantanidelor, una dintre cele mai importante particularități ale spectrelor de absorbție ale ionilor actinidelor este prezența unui număr mare de benzi de absorbție relativ puțin intense și înguste atribuite tranzițiilor interne $f—f$.

Complexitatea acestor spectre este o consecință a numărului foarte mare de stări energetice teoretic posibile, între care pot avea loc aceste tranziții, în special pentru sistemele cu un număr mare de electroni f. În acest sens poate fi menționat faptul că fără considerarea efectelor cuplării spin-orbită și a cîmpului cristalin, numărul stărilor energetice care rezultă din diversele configurații f^n sînt: f^1 și f^{13}(1); f^2 și f^{12} (7); f^3 și f^{11} (17); f^4 și f^{10}(47); f^5 și f^9(73); f^6 și f^8(119) și f^7(119). Sub acțiunea interacției spin-orbită și a cîmpului cristalin, aceste nivele sînt scindate mai departe.

Astfel de exemplu, singurul termen care rezultă din configurația f^1, cel mai simplu sistem, este scindat sub acțiunea cuplării spin-orbită în două

stări pe care un cîmp cristalin de simetrie octaedrică le scindează în cinci nivele, iar un cîmp de simetrie mai joasă, în şapte nivele.

Datorită acestui fapt, o interpretare riguroasă din punct de vedere teoretic a spectrelor de absorbţie ale acestor elemente este destul de dificilă.

12.3.1.5. PROPRIETĂŢI MAGNETICE

Comportarea magnetică a elementelor actinide nu poate fi descrisă în acelaşi mod, relativ simplu, în care a fost descrisă comportarea magnetică a lantanidelor.

Acest lucru este o consecinţă a efectelor mai mari ale vecinătăţii ionului metalic (ale cîmpului cristalin) asupra electronilor 5*f*, mai puţin concentraţi în vecinătatea nucleului şi ecranaţi într-o măsură mai mică de nivelele exterioare ocupate, decît electronii 4*f*.

Pe de altă parte, după cum s-a menţionat deja pentru elementele actinide schema de cuplare *Russell--Saunders*, nu mai este valabilă. Valorile susceptibilităţii magnetice obţinute experimental sînt de multe ori mai mici decît acelea care ar fi de aşteptat pe baza acestei scheme de cuplare. Datorită acestui fapt este necesar să se apeleze la alte scheme de cuplare spin-orbită, şi anume la cuplarea $j-j$.

În general se poate spune, că în domeniul temperaturilor mai înalte, variaţia susceptibilităţii magnetice cu temperatura urmează *legea Curie* $(\Delta = 0)$ *sau Curie-Weiss*.

$$\chi_M = C/(T-\Delta)$$

(C este constanta Curie; T — temperatura absolută; Δ — constanta lui Weiss). Există foarte puţine interpretări detaliate ale comportării magnetice a elementelor actinide în diversele lor stări de oxidare.

După cum indică diagrama din fig. 12.10, la prima vedere pare să existe o asemănare calitativă în comportarea magnetică a speciilor ionice 4*f* şi 5*f*, izoelectronice.

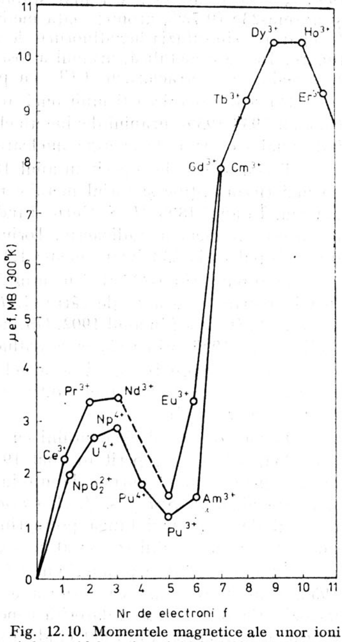


Fig. 12.10. Momentele magnetice ale unor ioni ai lantanidelor şi actinidelor, la temperatura camerii.

Caracterul calitativ, superficial al asemănării menţionate este justificat de faptul că aşa cum indică şi diagrama din fig. 12.10, diferenţele în valorile momentelor magnetice sînt uneori mari (de exemplu Eu^{3+} şi Am^{3+}), momentele magnetice indicate în această diagramă sînt toate valori la temperatura camerei, ionii actinidelor folosiţi ca exemple, nu corespund toţi aceleaşi stări de oxidare.

12.3.2. ISTORIC

Uraniul a fost descoperit de către *M. H. Klaproth* (în anul 1789) în *pehblendă*. Izotopii principali prezenţi în uraniul natural sînt uraniu-238 (99.2% atomi) care este cel mai stabil izotop (viaţa medie 4.5×10^9 ani) şi uraniu-235 (0,72% atomi; viaţa medie 7.00×10^8 ani). Aceşti izotopi pot fi separaţi prin difuzia hexafluorurii de uraniu sau printr-o metodă de centrifugare. În stare metalică, uraniul a fost obţinut de *B. Peligot* (în anul 1841) prin reducerea tetraclorurii, UCl_4, cu potasiu.

După descoperirea fisiunii nucleare de către *O. Hahn şi F. Strassmann* (în anul 1938/1939), uraniul devine un element important din punct de vedere industrial ca sursă de energie nucleară.

Toriul a fost descoperit în anul 1828 de către *J. J. Berzelius*, care un an mai tîrziu obţine şi toriul metalic prin reducerea tetraclorurii, $ThCl_4$ cu potasiu. În anul 1898 *M. S. Curie* şi independent *G. C. Schmidt*, au arătat că toriul este un element radioactiv. Toriul natural constă aproape în întregime din izotopul toriu-232 (viaţă medie 1.4×10^{10} ani).

Izotopul actiniu-227 al elementului cu număr atomic 89, a fost descoperit în minereurile de uraniu de către *A. Debierne* în anul 1899 şi independent de către *F. O. Geisel* în anul 1902. Obţinerea actiniului în stare metalică a fost realizată în 1955 prin reducerea trifluorurii de actiniu cu vapori de litiu.

Cel mai stabil izotop şi de altfel singurul cu viaţă suficient de lungă pentru a permite studiul unor cantităţi macroscopice, este actiniu-227 (viaţă medie cca 22 ani).

Primul izotop al elementului cu un număr atomic 91, anume protactiniu-234, a fost descoperit în anul 1913 de către *K. Fayars* şi *O. Göhring* în concentratele minereurilor de uraniu. În anul 1917 *O. Hahn* şi *L. Meitner* şi independent *F. Soddy* şi *J. A. Cranston*, un an mai tîrziu, au descoperit izotopul de viaţă mai lungă protactiniu-231 (viaţă medie 3.28×10^4 ani), care este cel mai stabil izotop al acestui element.

În stare metalică protactiniul a fost obţinut pentru prima oară în anul 1934, prin descompunerea termică a pentaclorurii $PaCl_5$, pe un filament încălzit. Cu toate acestea datorită concentraţiei lui extrem de mici în minereurile de uraniu, pînă în 1960, cînd a fost obţinută o cantitate de aproximativ 100 g protactiniu, chimia acestui element a fost foarte puţin cunoscută.

Primul izotop al elementului cu număr atomic 93, neptuniu-239 a fost descoperit în anul 1940 de către *E. M. McMillan* și *P. Abelson* prin iradierea uraniului natural cu neutroni:

$$^{238}_{92}U(n, \gamma)\ ^{239}_{92}U \xrightarrow[23,5m]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np$$

Cel mai stabil izotop al acestui element este neptuniu-237 (viață medie 2.14×10^6 ani). În stare metalică neptuniul a fost obținut în 1948, prin reducerea trifluorurii, NpF_3, cu bariu.

Izotopul plutoniu-238, al elementului cu număr atomic 94 a fost descoperit în anul 1940 de către *G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy* și *Al. Whal*, prin bombardarea uraniului cu ioni deuteriu:

$$^{238}_{92}U(d,\ 2n)\ ^{238}_{93}Np \xrightarrow[2,10z]{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu$$

Cel mai stabil izotop al acestui element este plutoniul-244 (viață medie 8.3×10^7 ani).

Primul izotop al elementului cu număr atomic 95 anume americiu-241 a fost descoperit în anul 1944/45, de către *G. T. Seaborg, R. A. James, L. O. Morgan* și *A. Ghiorso* prin iradierea plutoniului cu neutroni

$$^{239}_{94}Pu \xrightarrow{n} {}^{240}_{94}Pu \xrightarrow{n} {}^{241}_{94}Pu \longrightarrow {}^{241}_{95}Am$$

Cel mai stabil izotop al acestui element este americiu-243 (viață medie 7 400 ani). În stare metalică americiul a fost obținut în anul 1951 prin reducerea trifluorurii AmF_3, cu bariu. Prin analogie cu europiul, elementul cu număr atomic 95 a fost denumit după numele continentului America, unde a fost descoperit.

Curiul a fost descoperit în anul 1944 de către *G. T. Seaborg, R. A. James* și *A. Ghiorso*, prin bombardarea plutoniului cu ioni de heliu:

$$^{239}_{94}Pu(\alpha, n)\ ^{242}_{96}Cm$$

Cel mai stabil izotop al acestui element este curiu-247.

Curiul metalic a fost obținut în 1951 prin reducerea trifluorurii, CmF_3, cu bariu. Prin analogie cu gadoliniu, lantanidul corespunzător, elementul cu număr atomic 96 a fost denumit, după numele soților Curie.

Primul izotop al elementului cu număr atomic 97, berkeliu-243 a fost obținut în anul 1950 de către *S. G. Thompson, A. Ghiorso* și *G. T. Seaborg*, prin bombardarea americiului cu ioni de heliu:

$$^{241}_{95}Am(\alpha,\ 2n)\ ^{243}_{97}Bk$$

Dintre izotopii cunoscuți pentru acest element, cel mai stabil este berkeliu-247 (viață medie 1400 ani). În stare metalică berkeliu a fost obținut în anul 1970, prin reducerea trifluorurii, BkF_3 cu litiu. Elementul cu număr atomic 97, a fost denumit după orașul Berkeley, California, unde au fost produse elementele cu numere atomice 97 și 98. Această denumire este asemănătoare aceleia

a lantanidului terbiu, care împreună cu iterbiu, erbiu şi itriu, au fost denumite după oraşul suedez Ytterby, unde au fost găsite depozite de pămînturi rare.

Californiu a fost obţinut în anul 1950, de către *S. G. Thompson*, *K. Street Jr.*, *A. Ghiorso* şi *G. T. Seaborg*, prin bombardarea curiului cu ioni de heliu.

$$^{242}_{96}\text{Cm}\ (\alpha,\ n)\ ^{245}_{98}\text{Cf}$$

Cel mai stabil izotop al acestui element este californiu-251. În stare metalică californiul a fost obţinut în anul 1971 prin reducerea oxidului, Cf_2O_3, cu lantan şi a trifluorurii cu litiu.

Primii izotopi ai elementelor cu numere atomice 99 şi 100, anume einşteiniu-253 şi fermiu-255 au fost obţinuţi în anul 1952 de către *G. T. Seaborg* şi colaboratori, prin iradierea uraniului cu neutroni în prima reacţie de explozie termonucleară. Cei mai stabili izotopi sînt einsteiniu-254 respectiv fermiu-257. Aceste elemente poartă numele fizicienilor *A. Einstein* şi *E. Fermi*.

Obţinerea elementelor actinide cu numere atomice mai mari decît 100 prezintă dificultăţi mai mari. Acestea sînt generate în primul rînd de viaţa medie extrem de scurtă a izotopilor lor, de faptul că probabilitatea reacţiilor de obţinere a acestor elemente este de asemenea extrem de mică (numărul atomilor produşi extrem de mic) de greutăţile întîmpinate în identificarea produşilor şi în sfîrşit de faptul că materia primă folosită în aceste reacţii este ea însăşi foarte greu accesibilă.

Primul izotop al elementului cu număr atomic 101, mendeleviu-256, în cantitate de cca 100 atomi a fost obţinut în 1955 de către *A. Ghiorso*, *B. H. Harvey*, *G. R. Choppin*, *S. G. Thompson* şi *G. T. Seaborg*, prin bombardarea elementului einsteiniu cu ioni de heliu.

$$^{253}_{99}\text{Es}(\alpha,\ n)\ ^{256}_{101}\text{Md}$$

Cel mai stabil izotop este mendeleviu-258.

Elementul cu număr atomic 101, a fost denumit după savantul rus *Mendeleev*.

Izotopul *nobeliu*-254 al elementului cu număr atomic 102 de altfel cel mai stabil izotop (sau poate singurul cunoscut) a fost obţinut în 1958 de către *A. Ghiorso*, *T. Sikkeland*, *J. R. Walton* şi *G. T. Seaborg* prin bombardarea curiului cu ioni de carbon.

$$^{246}_{96}\text{Cm}(^{12}_{6}\text{C},\ 4\text{n})\ ^{254}_{102}\text{No}$$

Primul izotop al elementului *laurenţiu* a fost descoperit în anul 1961 de către *A. Ghiorso*, *T. Sikkeland*, *A. E. Larsch* şi *R. M. Latimer*, prin bombardarea californiului cu ioni de bor:

$$^{252}_{98}\text{Cf}(^{10}_{5}\text{B},\ 5n)\ ^{257}_{103}\text{Lr}\ \text{sau}\ ^{252}_{93}\text{Cf}(^{11}_{5}\text{B},\ 6n)\ ^{257}_{103}\text{Lr}$$

Dintre izotopii cunoscuţi pentru acest element, cel mai stabil este *laurenţiu*-256. Elementul poartă numele celui care a inventat ciclotronul *E. O. Lawrence*.

12.3.3. STARE NATURALĂ

Dintre elementele actinide, prezența în natură în diferite minereuri a fost stabilită numai pentru toriu și uraniu.

Primul element al seriei, toriul, este mai abundent în scoarța pămîntului decît uraniu, conținutul mediu în acest element (12 ppm) fiind foarte apropiat de acela al plumbului (16 ppm). Dintre minereurile toriului pot fi menționate: *torita*, $ThSiO_4$, izomorfă cu zirconul și torianita, care conține pînă la 90% dioxid de toriu, ThO_2. Cu toate acestea principala sursă pentru obținerea toriului este monazita, care poate să conțină pînă la 30% dioxid de toriu, ThO_2.

Uraniul nu este un element rar. Abundența lui în scoarța pămîntului este mai mare decît aceea a unor elemente relativ comune cum sînt: stibiu, bismut, cadmiu, iod, mercur sau argint.

Deși este cunoscut un număr relativ mare (circa 150) de minereuri ale uraniului numai foarte puține prezintă importanță din punct de vedere economic. Multe dintre acestea, reprezintă amestecuri complexe care pot conține 30—40 alte elemente. Dintre minereurile de uraniu, cele mai importante sînt: *pehblenda*, cu formula aproximativă U_3O_8 ($UO_2 + 2UO_3$), *cleveita*, o varietate de pehblendă cu un conținut mare de toriu și lantanide, uranitul (UO_2).

Actiniul și *protactiniul* nu au izotopi cu viață medie suficient de lungă pentru a exista independent în natură, izotopii lor cei mai stabili însă, anume actiniu-227 și protactiniu-231 sînt descendenți ai izotopului *uraniu*-235:

$$^{235}_{92}U \xrightarrow[7{\cdot}1\times10^8\ ani]{\alpha} {}^{231}_{90}Th \xrightarrow[25{\cdot}6h]{\beta} {}^{231}_{91}Pa \xrightarrow{\alpha} {}^{227}_{89}Ac$$

ceea ce explică prezența acestor elemente în cantități extrem de mici în minereurile de uraniu (o tonă pehblendă conține la echilibru radioactiv aproximativ 0,15 mg actiniu respectiv 340 mg protactiniu). Protactiniul apare în natură în aproximativ aceeași cantitate ca și radiul.

Au fost efectuate numeroase cercetări pentru a detecta prezența în natură a elementelor transuraniu.

Plutoniul este singurul dintre elementele actinide mai grele, pentru care s-a stabilit prezența în natură, în minereurile de uraniu, în cantități extrem de mici. Plutoniul natural apare ca produs al iradierii uraniului din minereurile sale cu neutroni naturali, în urma reacțiilor:

$$^{238}_{92}U(n, \gamma)\ {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23m]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3z]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

Neutronii necesari acestui proces, provin din reacții de tip (α, n) cu elemente ușoare ca litiu, bor, oxigen și siliciu, ca și din fisiunea spontană a uraniului.

Conținutul în plutoniu al minereurilor de uraniu este apreciat, în condiții de echilibru radioactiv, la un atom plutoniu-239 în 3.10^{11} atomi uraniu.

În rezidiile lichide rămase de la prelucrarea unor varietăți de pehblende în vederea extracției uraniului au fost detectate cantități extrem de mici de

neptuniu-237 (anume $^{237}Np/^{238}U = 1,8 \cdot 10^{-12}$) ca și de uraniu-233 (produsul descompunerii neptuniului-237), care apar în urma unui proces de forma:

$$^{238}_{92}U(n,\ 2n)\ ^{237}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{237}_{93}Np \xrightarrow{\alpha} {}^{233}_{91}Pa \xrightarrow{\beta^-} {}^{233}_{92}U$$

După cum s-a menționat deja, calculele efectuate asupra stabilității elementelor supergrele au prevăzut că elementele cu numere atomice cuprinse în domeniul 108—114, ar fi caracterizate prin vieți medii compatibile cu existența acestora în natură.

În acest sens au fost întreprinse o serie de cercetări care deocamdată nu au condus la rezultatele așteptate. Astfel de exemplu pentru izotopul 294 al elementului cu număr atomic 110, *ekaplatină*, s-a anticipat o viață medie de cca 10^8 ani, care ar fi compatibilă cu existența lui, în cantități foarte mici. Cu toate acestea încercările făcute în scopul detectării acestui element în minereurile de platină sau în platina pură au rămas fără rezultat.

Fără îndoială că detectarea cantităților în care ar fi de așteptat să apară aceste elemente, necesită tehnici speciale care probabil nu au fost încă realizate.

Deși prezența acestor elemente în natură nu a fost detectată, sînt semnalate o serie de fapte, care ar putea fi interpretate ca indicînd existența unor cantități extrem de mici de elemente supergrele.

12.3.4. OBȚINEREA ȘI SEPARAREA ACTINIDELOR

Producția elementelor *transplutoniu* a cunoscut în ultimii ani o creștere considerabilă, ceea ce a stimulat dezvoltarea cercetărilor în domeniul metodelor de separare ale acestora. Există numeroase cărți și articole monografice care se ocupă cu această problemă.

Separarea elementelor actinide între ele, ca și de elementele care le însoțesc, prezintă unele aspecte diferite față de separarea lantanidelor analoge. Această diferență este generată de faptul că dintre elementele actinide numai toriul și uraniul se găsesc în natură în diverse minereuri, pe cînd celelalte actinide sînt obținute prin procese de transmutație, în cantități care variază în limite foarte largi de la cîteva tone (plutoniu) la cantități măsurate prin sute sau chiar zeci de atomi (actinidele grele).

Separarea unui astfel de element ca individ chimic pur, presupune separarea lui de elementul de origină în general tot un actinid și de produșii de fisiune, care sînt alte actinide și lantanide.

Datorită acestui fapt, problema separării actinidelor nu poate fi tratată pentru întreaga serie de elemente în funcție de tehnicile folosite, ca în cazul lantanidelor, ci pe grupe mai mici de elemente sau pentru elemente individuale, în funcție de proveniența lor.

Discutînd problema separării actinidelor, *K. W. Bagnall*, distinge următoarele patru categorii:

— separarea toriului și uraniului din minereurile lor;
— separarea actiniului și protactiniului din uraniu;

— separarea plutoniului și neptuniului din uraniul iradiat, prin folosirea diferențelor observate în stabilitatea stărilor de oxidare superioare;
— separarea actinidelor grele, transamericiu.

În sensul acestei clasificări în cele ce urmează vor fi prezentate cîteva aspecte importante ale acestor procese de separare.

Obținerea toriului, ca de altfel și a uraniului urmează tehnicile metalurgice obișnuite. După cum s-a menționat deja, principala sursă de obținere a toriului este monazita. Problema separării toriului din acest produs natural se reduce în ultimă instanță la separarea lui de lantanide și uraniu. Unele din metodele chimice folosite în acest scop au fost descrise la capitolul „Lantanide". Pentru separarea toriului de uraniu și obținerea lui în stare pură, sînt folosite în continuare tehnicile de extracție cu solvenți și schimbători de ioni.

Astfel toriul (IV) și uraniul (VI) pot fi extrase cu TBP din soluție azotică, condiții în care lantanidele rămîn în faza apoasă. Condițiile extracției pot fi astfel alese încît această operație să permită separarea toriului și uraniului unul de altul. Alți extractanți studiați în acest sens sînt agenți de chelare ca 8-hidroxichinolina (oxima), tenoiltrifluoroacetona (TTA) și acetil acetona.

Separarea toriului de uraniu și de lantanide poate fi realizată de asemenea prin tehnica cromatografică. Toriul tetravalent este puternic adsorbit de rășini cationice din soluție acidă și nu este eluat la tratarea acesteia cu soluții de acid clorhidric sau azotic condiții în care ceilalți cationi pot fi îndepărtați foarte ușor.

Pentru eluarea toriului se folosește soluția conținînd un anion complexant, cum este anionul oxalat. Procedeul cu schimbători de ioni nu pare însă aplicabil pentru separarea toriului la scară industrială.

Fără să se facă o descriere detaliată a diverselor procedee chimice care au fost elaborate pentru prelucrarea diferitelor minereuri de uraniu, în cele ce urmează vor fi prezentate numai principiile generale ale operațiilor metalurgice.

Acest lucru este cu atît mai indicat cu cît, minereul de uraniu conține în mod normal numai cîteva sute ppm uraniu și detaliile de prelucrare ale acestuia depind de concentrația și natura celorlalți componenți. Minereul concentrat este tratat cu acid sulfuric sau cu carbonat de sodiu. Din soluția apoasă rezultată în ambele cazuri, uraniul poate fi separat prin una din următoarele metode: precipitare, extracție cu solvenți sau schimbători de anioni. Separarea prin precipitare se bazează pe trecerea uraniului sub formă de uranat sau poliuranat, cu hidroxid de sodiu în condiții de *p*H controlat.

Pentru separarea uraniului prin extracție cu solvenți din soluție apoasă, a fost folosită o varietate mare de extractanți. Dintre aceștia, eterii, cetonele și mai ales compușii organofosforici, s-au dovedit extractanți selectivi, în special pentru azotatul de uraniu (VI).

Astfel printr-o alegere judicioasă a condițiilor de extracție, tri-*n*-butilfosfatul (TBP) permite separarea uraniului (VI) de practic toate elementele care-l însoțesc.

Separarea actiniului în stare pură din minereurile de uraniu, este o operație extrem de dificilă. Aceasta rezultă în primul rînd din faptul că izo-

topul actiniu-227, cu o viață medie extrem de scurtă, comparată cu aceea a uraniului-235 din care provine, apare numai în cantități extrem de mici în minereurile de uraniu (o tonă de pechblendă conține numai circa 0,15 mg actiniu). La aceasta se adaugă apoi faptul că datorită comportării lui chimice foarte asemănătoare cu aceea a lantanidelor prezente de asemenea în minereurile de uraniu, cea mai mare parte din actiniu conținut în aceste minereuri se concentrează în fracțiunea lantanidică.

Dintre metodele clasice folosite pentru separarea actiniului din aceste amestecuri pot fi menționate cristalizarea fracționată multiplă a azotaților dubli micști de actiniu-lantanide și magneziu sau mangan ca și precipitarea fracționată a hidroxizilor, care folosește solubilitatea mai mare a hidroxidului de actiniu.

În momentul de față ambele metode sînt fără îndoială învechite. Separarea și purificarea actiniului din minereurile de uraniu sau din rezidii obținute la preluctarea acestor minereuri poate fi realizată mult mai convenabil cu ajutorul schimbătorilor de ioni, metodă în general folosită pentru separarea lantanidelor și a actinidelor tripozitive.

Există încă alte două posibilități de obținere a actiniului și anume din izotopul protactiniu-231 și prin iradierea radiului cu neutroni. Deși separarea actiniului de protactiniu ar fi relativ ușor de realizat, procesul lent de acumulare al acestui element în izotopul ^{231}Pa, ca și cantitatea redusă de protactiniu disponibilă, fac metoda puțin indicată.

Singura sursă pentru obținerea unor cantități de ordinul miligramelor, din acest element, rămîne iradierea radiului cu neutroni:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra}(n,\ \gamma)\ ^{227}_{89}\mathrm{Ra} \xrightarrow[41\mathrm{m}]{\beta^-} {}^{237}_{89}\mathrm{Ac}$$

Separarea actiniului de radiu și de descendenții acestuia poate fi realizată ușor (dat fiind stările de oxidare diferite ale elementelor respective) prin extracție cu solvenți sau rășini schimbătoare de ioni. În primul caz actiniu este extras din soluție apoasă la *p*H controlat, cu o soluție de TTA în benzen. Din faza organică actiniul este reextras prin spălare cu o soluție de acid clorhidric. Pentru purificare poate fi repetat ciclul de extracție cu TTA în condiții de *p*H bine controlate.

A doua metodă se bazează pe faptul că dintre elementele prezente în proba iradiată actiniul și toriul formează ioni (Ac^{3+} respectiv Th^{4+}) puternic reținuți de rășină. Actiniul poate fi eluat apoi cu o soluție acidă, condiții în care toriul rămîne încă pe rășină.

Cea mai mare parte din datele referitoare la chimia actiniului au fost obținute folosind cantități de ordinul miligramelor din acest element, obținut pe această cale.

După cum s-a menționat deja, protactiniul se găsește în cantități foarte mici în minereurile de uraniu, ceea ce apriori ar face extrem de dificlilă separarea lui în stare pură din aceste minereuri. Cu toate acestea, în procesul de prelucrare al minereurilor de uraniu, protactiniul se concentrează în anumite fracțiuni ceea ce ușurează izolarea lui. Astfel s-a stabilit că protactiniul se concentrează într-un rezidiu care se separă la extracția uraniului cu eter, cunos-

cut sub denumirea de *nămol eteric*; o tonă din acest nămol conţine circa 3 g protactiniu, ceea ce reprezintă o îmbogăţire de aproximativ zece ori în protactiniu, faţă de concentraţia de echilibru din uraniul natural.

Pentru separarea protactiniului, nămolul este tratat cu un amestec de acid azotic şi acid fluorhidric (HNO_3 4M—HF 0,5 M) din care, uraniul este extras cu TBP. La faza apoasă astfel obţinută , se adaugă clorură de aluminiu pentru îndepărtarea ionilor fluorură (F^-). În soluţie apoasă, în absenţa anionilor complexanţi ca F^- sau SO_4^{2-}, protactiniul (V) suferă un proces de hidroliză cu formarea de specii polimere greu solubile.

Din soluţia obţinută prin tratarea acestui produs cu un amestec de acid clorhidric şi acid fluorhidric, protactiniul este separat printr-o serie de extracţii cu diizobutilcetona.

Stadiul final al separării, în sensul unei purificări, constă în folosirea schimbătorilor de anioni.

Neptuniul şi plutoniul sînt produşi aproape în întregime prin iradierea uraniului în reactoare nucleare. În aceste condiţii se obţine izotopul neptuniu-237 (viaţă medie 214×10^6 ani) care este singurul izotop al acestui element, suficient de stabil pentru a putea fi obţinut în cantităţi mai mari şi izotopul plutoniu-239, care este cel mai uşor disponibil:

$$30\% \quad {}^{235}_{92}U(n,\gamma)\ {}^{236}_{92}U(n,\gamma)\ {}^{237}_{92}U \xrightarrow[6,7z]{\beta^-} {}^{237}_{93}Np$$

$$70\% \quad {}^{238}_{92}U(n,2n) \nearrow {}^{237}_{92}U$$

(procentele indică cantităţile formate în fiecare caz) iar în cazul plutoniului:

$${}^{238}_{92}U + n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23,5m]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,33z]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

Izotopii mai grei ai plutonului sînt produşi prin captură multiplă de neutroni, astfel încît sînt mult mai dificil de obţinut. De exemplu plutoniu-242 poate fi obţinut prin iradierea prelungită a plutoniului-239, adică trei capturi succesive de neutroni. Acest izotop apare ca un stadiu intermediar în obţinerea curiului-244 şi a actinidelor mai grele.

Izolarea neptuniului şi plutoniului din uraniul iradiat se reduce în ultimă instanţă la separarea acestor trei elemente unul de altul şi de produşii de fisiune, printre care şi lantanidele.

Principalele metode folosite în acest sens sînt extracţia cu solvenţi şi schimbătorii de ioni, sau o combinare a acestora asociată în general cu diferenţa observată în stabilitatea acestor elemente faţă de un agent oxidant sau reducător dat. În aceste condiţii se obţin rezultate mult mai bune în separarea elementelor respective, datorită faptului că speciile ionice asupra cărora se operează, se deosebesc prin sarcina lor. La dizolvarea uraniului iradiat în soluţie de acid azotic, uraniul trece sub formă de UO_2^{2+} neptuniul ca NpO_2^+ iar plutoniul ca specie tetravalentă, foarte probabil $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$ dacă concentraţia în acid azotic este suficient de mare.

În aceste condiţii, TBP extrage uraniul (VI) şi plutoniul (IV) sub forma solvaţilor $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ respectiv $Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$, neptuniul şi produşii de fisiune rămînînd în fază apoasă. Din faza organică plutoniul este reextras

prin spălare cu soluția unui agent reducător blînd cum este iodura de potasiu, condiții în care acesta este redus la starea trivalentă.

Pentru reducerea plutonului (IV) la plutoniu (III) s-au indicat și alți reducători, printre care uraniul (IV) sub formă de azotat $U(NO_3)_4$ sau hidrogenul.

Pentru separarea neptuniului, soluția apoasă inițială care conține acest element și produșii de fisiune, poate fi tratată cu o soluție acidă de bromat alcalin, condiții în care neptuniul (V) este oxidat la neptuniu (VI), NpO_2^{2+}, care este apoi extras cu TBP. Din faza organică neptuniul este reextras prin spălare cu o soluție conținînd ca agent reducător azotitul de sodiu, care reduce neptuniul îndărăt la starea pentavalentă.

Fără îndoială că sînt posibile multe alte variante ale schemei de extracție cu solvenți, toate bazîndu-se însă pe diferența de stabilitate a diverselor stări de oxidare ale elementelor respective, care la rîndul lor se caracterizează prin extractibilități diferite.

Pentru purificarea elementelor astfel separate se folosesc de obicei metodele cu schimbători de ioni. Astfel de exemple pentru purificarea neptuniului în special de plutoniu, soluția respectivă este tratată cu un reducător, condiții în care aceste elemente sînt reduse la starea tetra- respectiv trivalentă. Dintr-o soluție moderat concentrată în acid clorhidric, neptuniul este reținut pe o rășină schimbătoare de anioni sub formă de $[NpCl_6]^{2-}$, în timp ce plutoniul nu. Neptuniul poate fi apoi eluat cu soluția unui acid diluat.

Actinidele grele, transplutoniu, pentru care trivalența reprezintă starea de oxidare caracteristică în soluție apoasă, pot fi în general separate între ele sau de produșii de fisiune prin metode asemănătoare acelora folosite la separarea lantanidelor.

Dintre acestea, tehnica schimbătorilor de cationi a jucat un rol special în chimia actinidelor grele. Pe această cale au fost descoperite și separate o serie de elemente ca einsteiniul ($Z = 99$), fermiul ($Z = 100$) și mendeleviul ($Z = 101$).

Separarea elementelor transplutoniu între ele, folosind schimbători de ioni de tip cationit se bazează în principiu pe eluarea ionilor tripozitivi ai acestor elemente cu agenți complexanți. Cele mai bune rezultate în separarea acestor amestecuri de actinide au fost obținute folosind acidul α-hidroxiizobutiric (HIBUT) și acidul etilendiamintetraacetic (H_4EDTA) și în special primul.

Ordinea eluției este în general inversul ordinei numerelor atomice. În funcție de natura agentului de eluare folosit, pot fi observate unele inversiuni în această ordine.

Tehnica schimbătorilor de ioni permite de asemenea separarea actinidelor de lantanide. În acest scop, ionii tripozitivi ai actinidelor sînt fixați pe o rășină de tip cationit și apoi eluați cu o soluție concentrată de acid clorhidric. În aceste condiții actinidele tripozitive, care formează clorocomplecși mult mai stabili decît analogii lor lantanidici, sînt eluate ca grupă mult înaintea lantanidelor.

Un aspect nou, deosebit de important, în separarea actinidelor prin tehnica schimbătorilor de ioni, este varianta în care se operează la presiune înaltă.

Derivată dintr-o metodă folosită în biochimie pentru analiza substanțelor fluide și a aminoacizilor, tehnica a fost apoi adaptată pentru separarea unor cantități de ordinul miligramelor din elementele transcuriu. Avantagiile acestei variante constau în faptul că reduce efectele pricinuite de expunerea rășinii la radiații intense. Datorită presiunii mari, gazele radiolitice sînt fie dizolvate, fie eliminate din coloană, înainte de a se forma pungi de gaz în stratul de rășină.

Într-o serie de laboratoare, separarea actinidelor grele *(transplutoniu)* se realizează în mod obișnuit prin tehnica schimbătorilor de cationi la presiune înaltă.

Datorită faptului că actinidele formează o serie de combinații complexe de tip anionic, caracterizate printr-o stabilitate relativ mare, aceste elemente, pot fi separate și cu ajutorul schimbătorilor de anioni solizi sau lichizi.

Elementele trans-plutoniu pot fi de asemenea separate prin extracție cu solvenți. Aceasta este o metodă simplă, aplicabilă atît la cantități în urmă cît și la macrocantități și care prezintă avantajul de a evita inconvenientele determinate de degradarea rășinei prin iradiere.

Cromatografia de extracție, care combină avantagiile schimbătorilor de ioni cu acelea ale extracției cu solvenți, dezvoltată pentru separarea izotopilor de viață scurtă, a fost aplicată și la separarea actinidelor grele. Recent a fost separat pe această cale mendeleviul (III) din ținta de einsteiniu, după iradiere cu ioni de heliu.

Proprietatea unor actinide de a funcționa în alte stări de oxidare decît cea caracteristică grupei, deci de a fi oxidate sau reduse, asociată în general cu alte tehnici de separare, poate fi de asemenea folosită în separarea acestor elemente.

Astfel metoda principală folosită pentru purificarea berkeliului de actinidele tripozitive este extracția speciilor berkeliu (IV) cu HDEHP (factorii de separare realizați în aceste condiții sînt cuprinși între 10^4 și 10^6).

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva aspecte specifice separării elementelor trans—plutoniu individuale, funcție de sursa lor de obținere.

Izotopii americiului ^{241}Am (viața medie 458 ani) și ^{243}Am (viața medie 7400 ani) sînt obținuți prin captură multiplă de neutroni:

$$^{239}Pu \xrightarrow{n} {}^{240}Pu \xrightarrow{n} {}^{241}Pu \xrightarrow{n} {}^{242}Pu \xrightarrow{n} {}^{243}Pu$$

$$^{241}Pu \xrightarrow[12,2\ \text{ani}]{\beta^-} {}^{241}_{95}Am \qquad {}^{243}Pu \xrightarrow[5h]{\beta^-} {}^{243}_{95}Am$$

Pentru separarea americiului de plutoniu și de produșii de fisiune literatura de specialitate indică mai multe metode, dintre care pot fi menționate: extracția cu solvenți, schimbătorii de ioni și chiar precipitarea. Separarea prin precipitare, mai puțin folosită în momentul de față se bazează pe stabilitatea speciei tripozitive, Am^{3+}, ceea ce permite separarea acestui element sub formă de trifluorură AmF_3, condiții în care plutoniul este menținut în soluție. În general un ciclu de patru precipitări succesive permite o separare bună.

Izotopii elementului curium, disponibili în cantităţi de grame sînt curiu-242 (viaţă medie 162 zile) şi curiu-244 (viaţă medie 18 ani). Izotopii cu mase atomice mai mari, se caracterizează prin vieţi medii mai lungi, dar sînt mult mai dificil de obţinut prin iradiere.

Izotopul $^{242}_{96}Cm$ apare ca rezultat al următoarei reacţii (n, γ):

$$^{241}_{95}\mathrm{Am}(n,\gamma)\,^{242}_{95}\mathrm{Am} \xrightarrow[16h]{\beta^-} {}^{242}_{96}\mathrm{Cm}$$

Izotopul ^{244}Cm se obţine printr-un proces de iradiere prelungită a izotopului ^{239}Pu, reacţie care poate conduce şi la obţinerea unor izotopi ai actinidelor mai grele:

$$\underset{\substack{\downarrow \\ 70\%\ fisiune}}{\overset{100\%}{^{239}\mathrm{Pu}}} \xrightarrow{n} \overset{30\%}{^{240}\mathrm{Pu}} \xrightarrow{n} \underset{\substack{\downarrow \\ 2/3\ fisiune}}{^{241}\mathrm{Pu}} \xrightarrow{n} \overset{10\%}{^{242}\mathrm{Pu}} \xrightarrow{n} {}^{243}\mathrm{Pu} \xrightarrow{\beta^-} {}^{243}\mathrm{Am} \xrightarrow{n}$$

$$\longrightarrow {}^{244}\mathrm{Am} \xrightarrow{\beta^-} {}^{244}\mathrm{Cm}$$

Pentru separarea elementului curiu, ţinta de amerciu iradiat este dizolvată în soluţie de acid clorhidric, din care acidul *di*(2-etilhexil)fosforic (HDEHP) extrage curiul, americiul şi pămînturile rare. Separarea acestor elemente trivalente între ele poate fi realizată folosind proprietatea actinidelor de a fi mult mai uşor extrase decît pămînturile rare, cu amine terţiare, dintr-o soluţie concentrată de clorură de litiu.

În cazul celei de a doua reacţii ţinta de plutoniu iradiat este dizolvată în acid azotic din care plutoniul rămas este extras cu TBP sau HDEHP, condiţii în care actinidele mai grele rămîn în soluţie.
Acestea sînt apoi separate prin extracţie cu amine terţiare.

Elementele care urmează după californiu, devin din ce în ce mai greu disponibile datorită faptului că stabilitatea nucleului atomic scade cu numărul atomic, astfel încît şi metodele folosite pentru obţinerea lor sînt diferite.

Dintre acestea, elementele einsteiniu şi fermiu pot fi obţinute încă prin iradiere în reactor.

Pentru obţinerea celorlalte actinide grele însă, s-au folosit în general particule α, accelerate în ciclotron, sau atomi grei acceleraţi. Un exemplu din primul caz este reacţia de obţinere a nobeliului:

$$^{257}_{100}\mathrm{Fm}(\alpha, n)\ ^{260}_{102}\mathrm{No}$$

care reprezintă de fapt elementul cu cel mai mare număr atomic, care poate fi obţinut pe această cale, deoarece elementul ţintă trebuie să fie el însuşi disponibil în cantităţi rezonabile.

Folosirea ionilor grei acceleraţi în ciclotron, a permis recent realizarea unor transmutaţii interesante. În aceste reacţii ţinta este de obicei unul dintre

primele elemente actinide. De exemplu nobeliul poate fi obținut printr-o reacție de forma:

$$^{238}_{92}U(^{22}_{10}Ne,\ 5n)\ ^{255}_{102}No$$

Pe această cale pot fi obținute și alte actinide de exemplu:

$$^{238}U(^{12}C,\ 6n)\ ^{244}Cf \text{ și } ^{238}U(^{12}C,\ 4n)\ ^{246}Cf$$

folosind atomi de carbon accelerați în ciclotron (C^{6+}).

Prin astfel de reacții nucleele se obțin într-o stare de excitare înaltă, ceea ce face ca cele mai multe să se descompună imediat prin fisiune.

Cu toate acestea, *reacțiile cu ioni grei accelerați, rămîn singura metodă care va permite creșterea numărului de elemente chimice.*

12.3.5. OBȚINEREA ACTINIDELOR ÎN STARE METALICĂ

Pînă în momentul de față au fost obținute în stare metalică elementele de la actiniu la californiu. Dintre acestea însă numai toriul, uraniul și plutoniul, au fost obținute în cantități mai mari, datorită întrebuințării lor drept combustibili nucleari, în timp ce celelalte elemente au fost obținute în cantități care variază de la micro- la miligrame.

Obținerea actinidelor grele în stare metalică întîmpină o serie de dificultăți generate în primul rînd de disponibilitatea limitată a compușilor acestor elemente, de reactivitatea lor mare ca și de volatilizarea unora în condițiile de temperatură la care are loc reducerea.

Datorită caracterului lor puternic electropozitiv este de așteptat ca elementele actinide în stare metalică să nu poată fi obținute prin reducerea (chimică sau electrochimică) a ionilor lor în soluție apoasă.

Metoda, în mod curent folosită pentru obținerea acestor elemente în stare metalică, constă în reducerea halogenurilor anhidre în special a fluorurilor cu metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, la temperaturi suficient de înalte pentru ca metalul obținut să se topească.

Altă metodă folosită însă într-o măsură mai mică și care nu pare să poată fi aplicată pe o scară mare constă în reducerea oxizilor cu metale alcalino-pămîntoase.

În cantități foarte mici actiniul metalic a fost obținut prin reducerea trifluorurii cu litiu:

$$AcF_3 + 3Li \longrightarrow Ac + 3LiF$$

Folosirea litiului ca reducător este justificată de volatilitatea mare a fluorurii respective, ceea ce favorizează reacția de obținere a metalului.

Dintre metodele propuse pentru obținerea toriului în stare metalică cele mai folosite sînt acelea care constau în reducerea dioxidului de toriu, sau a tetrafluorurii cu calciu metalic în atmosferă de argon:

$$ThO_2 + 2Ca \longrightarrow Th + 2CaO$$

$$ThF_4 + 2Ca \longrightarrow Th + 2CaF_2$$

În nici una din aceste reacții căldura degajată nu este suficientă pentru ca metalul să se obțină în stare topită. În cantități mici, toriul poate fi purificat prin *procedeul van Arkel,* care permite îndepărtarea impurităților nemetalice.

O purificare mai avansată, în sensul îndepărtării impurităților interstițiale poate fi realizată prin electrotransport. Pe această cale se poate realiza un conținut total în impurități sub 50 ppm.

Prin reducerea unei cantități de 0,1 mg tetrafluorură de protactiniu, PaF_4, cu vapori de bariu, în condiții speciale, au fost obținute cîteva globule de protactiniu metalic, care a putut fi identificat cu raze X. Au fost apoi folosite și alte metode de obținere care se deosebesc de cea menționată fie prin natura reducătorului folosit fie a halogenurii de protactiniu supusă reducerii.

Uraniul, neptuniul și plutoniu în stare metalică sînt obținute în mod obișnuit prin reducerea tetrafluorurilor respective cu calciu metalic:

$$AnF_4 + 2Ca \longrightarrow An + 2CaF_2$$

Față de celelalte halogenuri, fluorura prezintă avantagiul de a fi mai puțin higroscopică.

Pentru obținerea uraniului metalic au fost elaborate și alte metode ca de exemplu reducerea oxidului și electroliza sărurilor topite.

Metalele astfel obținute pot fi purificate prin metoda topirii zonare și *procedeul van Arkel* (uraniu) sau prin electrorafinare (plutoniu)

Obținerea americiului în stare metalică este mult mai dificilă decît aceea a plutoniului. La aceasta contribuie pe de o parte punctul de topire mai mare al americiului (1176°C) ca și presiunea de vapori mare, care conduce la pierderi considerabile la topire.

Metodele folosite în acest scop, se bazează pe reducerea fluorurilor (tetra- respectiv trifluorura, AmF_4, AmF_3) cu calciu sau bariu metalic în condiții speciale, sau a dioxidului, AmO_2, cu lantan metalic iar recent cu toriu. Operația are loc într-un creuzet de tantal, randamentele realizate fiind în general mici.

Curiul, berkeliul și *californiul* în stare metalică au fost obținute prin reducerea trifluorurilor respective cu litiu, într-un creuzet de tantal.

Californiul metalic a fost de asemenea obținut și prin reducerea oxidului cu lantan metalic, metodă analoagă celei folosite pentru obținerea americiului.

12.3.6. PROPRIETĂȚILE METALELOR

După cum reese și din tabelul 12.18, în care sînt prezentate unele proprietăți fizice ale actinidelor în stare metalică, datele disponibile în acest sens sînt limitate la elementele toriu, uraniu, neptuniu și plutoniu. Datorită acestui fapt nu este posibilă o comparare din acest punct de vedere a elementelor actinide cu metalele tranziționale de tip *d* și cu lantanidele.

Tabelul 12.18

Unele proprietăți fizice ale actinidelor în stare metalică

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk
Punct de topire (°K)	1373±50	2023	1840±±10	1405	913	912.5	1446	1623±±60	1259±±25
Punct de fierbere (°K)		(5061)		(4200)	(4000)	(3460)	(2880)		
Conductivitatea termică ($Wm^{-1}K^{-1}$)		65		30	10	6			
Rezistivitate electrică ($\mu\Omega$cm) (295K)		15,4	19,1	30,8	122	150			

Merită să fie subliniat faptul că actinidele în special cele de la mijlocul seriei se caracterizează prin puncte de topire neobișnuit de joase (tabelul 12.18) în comparație cu valența lor metalică. Lucrări recent efectuate în acest domeniu, discută rolul electronilor 5*f* în procesul de topire.

Din examinarea tabelului 12.19, în care sînt cuprinse cîteva date cristalografice pentru elementele actinide în stare metalică se desprind următoarele:

Primele elemente actinide anume protactiniul, uraniul, neptuniul și plutoniul prezintă structuri cristaline mult mai complexe decît lantanidele corespunzătoare. Structura modificațiilor α-Pa, α-U, β-U, α-Np și α-Pu nu se întîlnește la nici un alt metal. Americiul este primul element din această serie, care prezintă o structură cristalină asemănătoare aceleia a lantanidelor (modificația α-americiu prezintă aceeași structură hexagonală ca și α-lantanul). Aceeași structură hexagonală de tip lantanidic se întîlnește și la modificațiile *α-curiu* respectiv *α-berkeliu*.

O proprietate caracteristică celor mai multe actinide este aceea de a exista în mai multe modificații cristaline. Din acest punct de vedere plutoniul este unic printre elementele cu caracter metalic, prin proprietatea lui de a prezenta șase modificații alotrope în intervalul cuprins între temperatura camerei și punctul său de topire (640°C).

Pentru actiniu se cunoaște o singură modificație cristalină, dar acest lucru nu exclude posibilitatea ca cercetări ulterioare să stabilească existența mai multor modificații.

Tabelul 12.19

Date cristalografice pentru elementele actinide în stare metalică

Element	Structură	Domeniu de stabilitate (°C)	Raza[1] metalică
Ac	cfc		1,88
α — Th	cfc	< 1380	1,79
β — Th	cci	1380—c. 1750*	
Pa	tetragonal		1,63
α — U	ortorombic	< 668	1,56
β — U	tetragonal	668—775	
γ — U	cci	775—1132*	1,55
α — Np	ortorombic	< 280	1,55
β — Np	tetragonal	280—577	
γ — Np	cci	577—640*	1,54
α — Pu	monoclinic	< 115	1,58
β — Pu	monoclinic ci	115—185	1,59
γ — Pu	ortorombic	185—310	1,589
δ — Pu	cfc	310—452	1,644
δ′ — Pu	tetragonal	452—480	1,644
ε — Pu	cci	480—640*	1,594
α — Am	hexagonal dublu compact (α — La)	< 1074	1,73
β — Am	cfc	1074—1175*	1,73
α — Cm	hexagonal dublu compact		1,74
β — Cm	cfc	— 1345*	1,55
α — Bk	hexagonal dublu compact	< 930	1,70
β — Bk	cfc	930—960*	1,77
Cf	cubic		

* Punct de topire

[1]) Razele metalice în A° sînt corectate pentru numărul de coordinație 12 și aproximativ temperatura camerii, pentru fazele de temperatură mai înaltă

După cum indică și datele din tabelul 12.19 pentru razele metalice ale diferitelor modificații cristaline de plutoniu s-au obținut valori diferite. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd o ocupare diferită cu electroni a orbitalelor 5*f*, în sensul că o rază atomică mai mare indică ocuparea cu electroni într-o măsură mai mare a acestor orbitale.

Datele existente asupra comportării chimice a elementelor actinide în stare metalică, sînt în general limitate la elementele toriu, uraniu și plutoniu. Acest lucru este o consecință a dificultăților întîmpinate la obținerea în stare metalică a *actinidelor grele*. Pe baza acestor date, actinidele pot fi caracterizate ca elemente foarte reactive din punct de vedere chimic. Acest lucru se reflectă în primul rînd în valorile potențialelor lor de electrod (tabelul 12.16)

Reactivitatea chimică a actinidelor a fost studiată față de o varietate mare de reactivi chimici, acest lucru fiind impus și de necesitatea de a stabili condițiile de depozitare a acestor elemente, în sensul excluderii complete din containerele de stocare a substanțelor cu care acestea ar putea reacționa.

Actinidele reacționează cu oxigenul atmosferic în condiții care variază ușor de la element la element, iar pentru un element dat în măsură mare în funcție de starea sub care se găsește acesta anume: compactă sau fin divizată. Oxidarea actinidelor sub acțiunea oxigenului atmosferic este de asemenea afectată într-o măsură mare de prezența vaporilor de apă.

O primă indicație a oxidării actinidelor sub acțiunea oxigenului atmosferic rezultă din faptul că în stare metalică actinidele își pierd luciul argintiu, în aer, și se închid la culoare.

În stare fin divizată toriul și uraniul sînt piroforice la aer, în anumite condiții și plutoniu devine piroforic.

În stare compactă, toriul este relativ rezistent în condiții normale față de corosiunea atmosferică.

Prin încălzire și în prezența umidității, oxidarea este mult accelerată.

Uraniul este mult mai reactiv decît toriul; în stare compactă reacționează cu oxigenul atmosferic chiar la temperatura camerei. Stratul de oxid format este în general aderent și are o acțiune protectoare.

Au fost efectuate numeroase studii asupra oxidării uraniului în aer și oxigen, la diferite presiuni și temperaturi. A fost de asemenea studiat efectul umidității asupra vitezei de oxidare.

Oxidarea plutoniului metalic este afectată într-o foarte mare măsură de prezența vaporilor de apă. În aceste condiții plutoniul este corodat chiar dacă se găsește într-o atmosferă inertă (de exemplu argon).

Informațiile referitoare la comportarea chimică a neptuniului sînt în general limitate, dar acestea par să indice că acest actinid nu se oxidează așa de ușor ca plutoniul metalic.

Toriu și plutoniu reacționează destul de ușor cu azotul, uraniul însă nu reacționează sub 300°C. O azotură de uraniu se obține numai prin încălzirea elementului în atmosferă de azot în intervalul de temperatură 350—650°C.

Toriul, uraniul, plutoniul și neptuniul reacționează foarte ușor cu hidrogenul. Sub formă de pulbere uraniul reacționează cu hidrogenul sub temperatura camerei. În stare compactă, viteza cea mai mare se atinge la cca 225°C, produsul reacției fiind trihidrura (UH_3).

Plutoniul reacționează de asemenea ușor cu hidrogenul la temperatură joasă, conducînd la dihidrură. Reacția toriului cu hidrogenul, cu formarea dihidrurii are loc însă la temperatură mai înaltă.

Actinidele reacționează de asemenea cu halogenii, sulful, carbonul, fosforul etc. Astfel de exemplu, uraniul reacționează cu toți halogenii, la temperaturi care depind de natura acestora. În stare de pulbere uraniul reacționează cu fluorul chiar la temperatura camerei, în stare compactă însă numai la cald. Cu ceilalți halogeni reacția are loc numai la temperaturi înalte. Plutoniul reacționează de asemenea cu halogenii cu formarea trihalogenurilor respective.

Apa sub formă de vapori reacționează cu actinidele în stare metalică, conducînd la formarea oxidului respectiv cu degajare de hidrogen. În unele

cazuri reacția este mult mai complexă, deoarece hidrogenul poate difuza în metal conducînd la formarea hidrurii. O reacție în acest sens este:

$$Th + 2H_2O = ThO_2 + 2H_2$$

A fost de asemenea studiată acțiunea monoxidului și a dioxidului de carbon asupra uraniului, acest lucru fiind impus de faptul că dioxidul de carbon servește ca amestec răcitor pentru unele reactoare care folosesc uraniu metalic.

În stare fin divizată la 750°C, uraniul reacționează așa de ușor cu dioxidul de carbon, încît se aprinde spontan, iar peste 800°C se aprinde chiar în stare compactă. Produsul reacției este dioxidul de uraniu $(UO)_2)$ amestecat cu carburi de uraniu. În prezența vaporilor de apă reacția are loc la o temperatură mult mai joasă.

Plutoniul metalic reacționează de asemenea atît cu monoxidul cît și cu dioxidul de carbon.

Acizii fluorhidric, clorhidric, sulfuric și percloric atacă în general actinidele în stare metalică în condiții care depind atît de natura acidului cît și a metalului. Acidul azotic concentrat pasivează toriul și uraniul.

Toriul și plutoniul nu reacționează cu hidroxizii alcalini în stare topită, în prezența unui oxidant, uraniul este însă atacat de alcalii cu formarea unui peruranat.

12.3.7. COMBINAȚIILE ACTINIDELOR

12.3.7.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Datele disponibile asupra sistemelor actinid-hidrogen arată că actinidele mai grele anume neptuniul, plutoniul, americiul și curiul, prezintă o comportare analoagă lantanidelor în sensul că formează inițial o dihidrură, care fixează mai departe hidrogen conducînd la specia trihidrură. Dihidrura de actiniu nu mai fixează hidrogen, iar hidrurile elementelor de la începutul seriei, toriul, protactiniul și uraniul se deosebesc structural de hidrurile celorlalte elemente. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd o contribuție mai mare a electronilor *d* la comportarea chimică a elementelor menționate.

Dintre hidrurile actinidelor, cele mai studiate au fost acelea de toriu, uraniu și plutoniu și în special cele de uraniu. Mai puțin studiate au fost sistemele actiniu-hidrogen și protactiniu-hidrogen.

În tabelul 12.20 sînt indicate hidrurile cunoscute pentru aceste elemente.

Tabelul 12.20

Hidrurile actinidelor

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
AcH_2	ThH_2	—	—	NpH_2	PuH_2	AmH_2	CmH_2
—	—	PaH_3	UH_3	NpH_3	PuH_3	AmH_3	—
—	Th_4H_{15}	—	—	—	—	—	—

Metoda obişnuită de obţinere a acestor hidruri constă în acţiunea hidrogenului asupra elementelor actinide în stare metalică:

$$An(s) + H_2(g) \rightleftharpoons AnH_2(s)$$

la temperaturi cuprinse între 200 şi 300°C.

Pentru hidrurile unor actinide (de exemplu α-UH_3, β-UH_3 etc.) este caracteristic faptul că sînt dificil de obţinut în formă stoiochiometrică pură. De obicei acestea prezintă un deficit de hidrogen (UH_{3-x}) adică vacanţe în reţeaua anionică.

Datele cristalografice existente pentru hidrurile şi deuterurile elementelor actinide conduc la următoarele concluzii:

Cu excepţia dihidrurii de toriu, ThH_2, care prezintă o structură tetragonală, celelalte faze dihidrură cunoscute AcH_2, NpH_2, PuH_2 şi AmH_2 prezintă o structură cubică de tip fluorină, analoagă structurii stabilite pentru dihidrurile lantanidelor. Parametrii de reţea obţinuţi pentru dihidrura de curiu, CmH_2, relativ recent semnalată, sînt foarte apropiaţi de aceia ai dihidrurilor de neptuniu, plutoniu şi americiu.

Structurile cristaline stabilite pentru trihidrurile actinidelor aparţin la două tipuri structurale şi anume: modificaţia β-UH_3 şi PaH_3 prezintă o structură de tip β-wolfram iar trihidrurile NpH_3, PuH_3 şi AmH_3 prezintă o structură hexagonală asemănătoare compuşilor analogi ai lantanidelor mai grele.

Din compararea valorilor obţinute experimental pentru distanţele actinid-hidrogen cu acelea calculate pe baza unui model de legătură ionică şi a valorilor energiei de reţea calculate în acelaşi mod se ajunge la concluzia prezenţei hidrogenului anionic în aceste combinaţii.

S-ar putea aprecia că hidrurile elementelor actinide ocupă o poziţie intermediară între hidrurile de tip salin şi hidrurile care pot fi privite ca soluţii solide de hidrogen în metale.

Hidrurile actinidelor sînt puţin stabile din punct de vedere termic. Prin încălzire sub presiune redusă sau în vacuum se descompun uşor în elementele componente. Datorită acestui fapt, prin formarea şi descompunerea succesivă a hidrurilor, devine posibilă convertirea actinidelor metalice din formă compactă în formă de pulbere fin divizată, extrem de reactivă (de obicei piroforică). Această proprietate explică folosirea hidrurilor în numeroase reacţii în care folosirea metalului solid ar fi dificilă.

Pe baza căldurilor lor de formare, cuprinse între —20 şi —40 kcal/mol, se poate aprecia că hidrurile actinidelor sînt compuşi caracterizaţi printr-o stabilitate termodinamică moderată. Cu excepţia dihidrurii de toriu, ThH_2, stabilitatea dihidrurilor creşte cu descreşterea razei ionice după cum indică datele din tabelul 12.21.

Tabelul 12.21

Căldurile de formare ale dihidrurilor actinidelor

	ThH_2	NpH_2	PuH_2	AmH_2
ΔH, kcal/mol	−34,3	−28	−37,3	−40,3

Date referitoare la comportarea chimică sînt cunoscute în special pentru trihidrura de uraniu. În general se poate spune că hidrurile actinidelor sînt combinații reactive. Cu agenții de halogenare conduc la halogenurile respective, sub acțiunea amoniacului formează azoturi, sînt sensibile față de apă cu formare de oxizi etc.

12.3.7.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Oxizii elementelor actinide reprezintă o clasă de compuși de o mare complexitate. Acest lucru rezultă în primul rînd din faptul că pe lîngă oxizii cu compoziție stoiochiometrică, majoritatea acestor elemente prezintă o varietate mare de faze oxidice intermediare, nestoichiometrice. Pe lîngă aceasta, caracteristic multor oxizi ai actinidelor este proprietatea de a exista în mai multe modificații diferite din punct de vedere structural.

De exemplu, sistemul uraniu-oxigen, este unul dintre cele mai complexe sisteme oxidice cunoscute. Majoritatea oxizilor acestui element sînt în realitate faze oxidice cu domenii diferite de compoziție. Dioxidul de uraniu UO_2 fixează oxigen în interstițiile rețelei, chiar la temperatura camerei, conducînd la oxizi de forma UO_{2+x}, iar la temperaturi ridicate pierde oxigen, conducînd la faze oxidice UO_{2-x}. Aceeași comportare se observă și la dioxizii altor actinide.

Proprietatea oxizilor acestor elemente de a exista în mai multe modificații cristaline poate fi ilustrată prin faptul că pentru oxidul Pa_2O_5 sînt cunoscute cinci modificații, pentru U_3O_8 cel puțin patru, pentru UO_3 șapte modificații iar pentru oxizii de forma generală An_2O_3 de la trei la cinci modificații (aceleași care apar și la oxizii lantanidelor).

Oxizii elementelor trans-curiu, semnalați pînă în momentul de față, au fost obținuți numai în cantități de micro-, sau nanograme. Datorită acestui fapt studiul acestor sisteme, în sensul identificării diferitelor faze oxidice care apar a fost efectuat folosind metoda razelor X și microscopul electronic.

În tabelul 12.22 sînt prezentate formulele ideale ale principalelor faze oxidice cunoscute pentru elementele actinide.

Tabelul 12.22

Principalele faze oxidice ale actinidelor (Formule ideale)

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
—	ThO	PaO	UO	NpO	PuO	AmO		BkO	
Ac_2O_3	—	—	—	—	Pu_2O_3	Am_2O_3	Cm_2O_3	Bk_2O_3	Cf_2O_3
—	ThO_2	PaO_2	UO_2	NpO_2	PuO_2	AmO_2	CmO_2	BkO_2	CfO_2
			U_4O_9						
			U_3O_7						
			$(UO_{2\cdot3})$						
			U_3O_8	Np_3O_8					
		Pa_2O_5	U_2O_5	Np_2O_5					
			UO_3	$NpO_3 \cdot H_2O$	$(PuO_3 \cdot O \cdot 8H_2O)$				

După cum indică și datele cuprinse în această tabelă, oxizi a căror compoziție să corespundă la un raport oxigen: actinid, mai mare decît doi, și care să reprezinte specii stabile, sînt semnalați numai pentru elementele uraniu și protactiniu.

Oxizii superiori ai neptuniului sînt foarte puțin stabili din punct de vedere termic.

Împreună cu celelalte date disponibile, acest lucru demonstrează descreșterea stabilității termodinamice a stărilor de oxidare superioare, cu numărul atomic.

În cele ce urmează vor fi prezentate comparativ, cîteva aspecte generale ale chimiei acestor compuși, în funcție de tipurile generale cărora aparțin.

Oxizi de forma AnO. Toate fazele osidice AnO, au fost puse în evidență în fază gazoasă (prin spectroscopia de masă) la vaporizarea oxizilor superiori. Unele dintre acestea, cum este monoxidul de toriu ThO, sînt stabile numai în fază gazoasă descompunîndu-se la răcire în vacuum în toriu metalic și dioxid de toriu. Alți monoxizi au fost obținuți și în stare solidă sub forma unui strat la suprafața metalului respectiv (de exemplu PuO, AmO, PaO), identificați numai prin metoda razelor X.

Monoxidul de americiu, AmO, a fost obținut prin reacția americiului metalic cu cantitatea stoichiometrică de oxigen (la 850°C, timp de cîteva zile). Drept generator de oxigen în această reacție s-a folosit cantitatea calculată de oxid de argint, Ag_2O. Monoxidul de plutoniu a fost stabilizat prin formarea soluțiilor solide cu carbura respectiv azotura de plutoniu, PuC și PuN, care prezintă aceeași structură cristalină ca și monoxidul.

Încercările de a obține monoxizii de amerciu și plutoniu prin reducerea dioxizilor cu metalul respectiv la temperaturi înalte, au rămas fără rezultat.

Toate fazele oxidice AnO, cristalizează într-o rețea cubică de tip NaCl, și prezintă caracter semimetalic. (de exemplu monoxidul de americiu, este o substanță de culoare cenușie cu aspect metalic). Pentru nici unul din monoxizii actinidelor, datele existente nu indică un caracter ionic adică prezența unei specii dipozitive a elementului respectiv.

Oxizi de forma An_2O_3. După cum rezultă și din tabelul 12.22 oxizi de această stoichiometrie au fost caracterizați pentru actiniu și pentru elementele de la plutoniu inclusiv la californiu.

Oxidul Ac_2O_3, de altfel singura combinație oxidică cunoscută pentru acest element se obține prin descompunerea termică a oxalatului respectiv. Printr-o metodă analoagă se obține și oxidul Cm_2O_3.

Oxizii elementelor plutoniu, americiu și berkeliu, se obțin prin reducerea dioxizilor respectivi cu plutoniu metalic în cazul dioxidului de plutoniu (la 1500°C) sau cu hidrogen elementar în cazul celorlalți doi dioxizi.

Oxidul Cf_2O_3 a fost obținut în cantități de micrograme prin calcinarea unei picături de schimbător de ioni pe care a fost fixată specia ionică $^{249}Cf^{3+}$ și încălzirea ulterioară a produsului astfel obținut la 600°C în curent de hidrogen.

Oxizii actinidelor de această formă generală există în mai multe modificații cristaline. Astfel oxidul Cm_2O_3, apare în toate cele cinci modificații caracteristice oxizilor lantanidelor Ln_2O_3. Pentru oxidul Cf_2O_3 sînt semnalate trei modificații *A*-hexagonală, *B*-monoclinică și *C*-cubică. Oxidul Bk_2O_3

există de asemenea sub forma modificaţiilor *A*-hexagonală şi *C*-cubică. Obţinerea diverselor modificaţii ale oxizilor An_2O_3, este rezultatul unor condiţii diferite de reacţie, sau a unor tratamente la care sînt supuşi oxizii respectivi.

Pentru unii dintre aceşti oxizi sînt caracteristice de asemenea faze nestoichiometrice. Astfel de exemplu prin reducerea dioxidului de plutoniu, PuO_2, cu plutoniu metalic se obţine modificaţia $A-Pu_2O_3$ cu structură hexagonală, care are o compoziţie strict stoichiometrică, prin reducerea cu hidrogen la temperatură înaltă însă se obţin şi faze nestoichiometrice.

Oxizi de forma AnO_2. Oxizi de această formă sînt cunoscuţi pentru elementele de la toriu la californiu inclusiv şi reprezintă fazele oxidice cele mai importante.

Dintre metodele generale de obţinere a dioxizilor pot fi menţionate:

— reducerea oxizilor superiori cu hidrogen la temperaturi înalte (PaO_2, UO_2);

— oxidarea, în anumite condiţii de temperatură şi presiune, a oxizilor inferiori (CmO_2, CfO_2);

— descompunerea termică a oxalaţilor sau hidroxizilor (ThO_2, NpO_2, CmO_2, PuO_2, AmO_2). Pentru obţinerea oxizilor CmO_2, PuO_2, AmO_2 descompunerea trebuie condusă într-un curent de oxigen.

Toţi dioxizii, AnO_2, cunoscuţi, cristalizează într-o reţea cubică cu feţe centrate de tip fluorină.

Pentru mulţi dioxizi ai actinidelor este caracteristică proprietatea de a forma specii nestoichiometrice. Astfel prin încălzire la temperaturi ridicate în vacuum sau într-o atmosferă inertă dioxizii de uraniu, plutoniu, americiu şi curiu pierd oxigen, conducînd la faze oxidice de forma AnO_{2-x}.

Dioxizii de protactiniu şi uraniu fixează de asemenea oxigen, conducînd la faze de forma AnO_{2+x}.

Faza oxidică UO_{2+x} cristalizează tot în reţeaua cubică de tip fluorină, oxigenul suplimentar fiind distribuit în spaţiile interstiţiale.

Prin răcire, faza UO_{2-x} se descompune în dioxid de uraniu şi uraniu metalic.

Multe proprietăţi fizice ale dioxizilor depind într-o măsură considerabilă de stoichiometria exactă a acestora. Pe baza determinărilor, de conductibilitate electrică s-a stabilit că specia UO_{2-x} este semiconductor de tip *n*, în timp ce specia UO_{2+x} este un semiconductor de tip *p*.

Încălzit în aer sau oxigen, dioxidul de uraniu este uşor oxidat conducînd final, prin diverse faze intermediare la oxidul U_3O_8. Încercările efectuate în sensul oxidării dioxidului de neptuniu la oxizi superiori, sub presiune ridicată de oxigen au rămas fără rezultat.

Dioxizii de uraniu şi plutoniu reprezintă specii foarte importante, fiind folosiţi drept combustibili nucleari.

Oxizi de forma An_2O_5. Se cunosc pentru protactiniu, uraniu şi neptuniu.

Pentaoxidul de protactiniu, Pa_2O_5, se obţine prin calcinarea hidratului $Pa_2O_5 \cdot nH_2O$ sau a oricărui compus al protactiniului penta- sau tetravalent în aer sau oxigen, la temperatură ridicată (peste 650°C).

Pentaoxidul de uraniu se poate obține prin reducerea oxizilor U_3O_8 sau UO_3 cu hidrogen sulfurat la temperaturi relativ joase sau prin reacția:

$$UO_2 + U_3O_8 \longrightarrow 2U_2O_5(\alpha)$$

care are loc la 500°C și 15 kbar.

Pentaoxidul de neptuniu se obține prin descompunerea hidratului $NpO_3 \cdot H_2O$ în vacuum la 300°C.

Asemănător altor specii oxidice ale actinidelor pentaoxizii prezintă de asemenea proprietatea de a exista în mai multe modificații cristaline. Astfel, pentru oxidul Pa_2O_5 au fost identificate cinci modificații cristaline, modificația stabilă la temperatură joasă prezentînd o structură cubică cu fețe centrate. Pentru oxidul U_2O_5 au fost semnalate trei modificații cristaline, care sînt stabile numai în anumite condiții de temperatură și presiune. Prin încălzire, pentaoxidul de uraniu este ușor disproporționat conducînd la speciile oxidice U_3O_8 și U_4O_9.

Oxizi de forma AnO_3. Oxizi anhidri corespunzători actinidelor hexavalente, de forma generală AnO_3, sînt semnalați numai pentru uraniu, UO_3. Acest oxid se poate obține prin descompunerea termică a unor compuși ai uraniului (VI) cum sînt $UO_3 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2U_2O_7$ sau $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sau prin acțiunea oxigenului sub presiune la 400—600°C asupra oxidului U_3O_8.

Sînt cunoscute șapte modificații ale acestui oxid, șase cristaline și una amorfă. Determinările structurale efectuate au stabilit prezența grupărilor uranil, UO_2^{2-}, în rețeaua cristalină a diverselor modificații ale trioxidului UO_3.

Prin încălzire la temperaturi înalte, modificațiile cristaline ale oxidului UO_3 se descompun, conducînd la oxidul U_3O_8.

Pe lîngă tipurile de oxizi menționate, care reprezintă compuși stoichiometrici, sistemele actinid-oxigen se caracterizează după cum s-a menționat deja prin existența unei varietăți mari de faze oxidice intermediare cu domenii diferite de compoziție.

Fără să se intre în studiul detaliat al unor astfel de sisteme se poate menționa faptul că pentru protactiniu și uraniu au fost semnalate o serie de faze oxidice intermediare cu compoziții cuprinse între AnO_2 și An_2O_5. Astfel pentru sistemul protactiniu-oxigen, au fost identificate, prin metoda difracției cu raze X, cinci astfel de faze oxidice intermediare, dintre care Pa_3O_7 pare să fie faza principală, care apare atît la încălzirea dioxidului de protactiniu în oxigen la temperatură ridicată (800°C) cît și ca intermediar în reacția de reducere a pentaoxidului de protactiniu cu hidrogen.

O fază oxidică intermediară analoagă celei de protactiniu, anume U_3O_7 apare ca un produs intermediar definit în procesul de oxidare a dioxidului de uraniu UO_2 și a oxidului U_4O_9 la specia U_3O_8.

Oxidarea dioxidului de uraniu în aer la temperatură ridicată și sub presiune redusă conduce la faza oxidică intermediară U_4O_9 pentru care au fost identificate trei modificații, stabile în anumite domenii de temperatură.

Altă specie oxidică este ceea de forma An_3O_8 care a fost pusă în evidență în sistemele uraniu-oxigen și neptuniu-oxigen.

Specia U_3O_8, reprezintă produsul final al procesului de oxidare sau descompunere termică în aer sau oxigen la temperaturi ridicate (800—900°C) a tuturor oxizilor de uraniu ca şi a numeroşi alţi compuşi ai acestui element.

Analogul de neptuniu se obţine prin încălzirea hidroxizilor de neptuniu (IV) sau neptuniu (V) în aer sau în prezenţă de dioxid de azot, NO_2.

Cei doi oxizi sînt izostructurali şi conţin atît specii penta- cît şi hexavalente astfel încît pot fi formulaţi ca $An_2^{V}An^{VI}O_8$. Soluţiile obţinute prin dizolvarea acestor oxizi în acizi minerali conţin speciile ionice AnO_2^+ şi AnO_2^{2+} în raportul 2 : 1, ceea ce confirmă formularea indicată.

Hidroxizi. Cei de forma generală $An(OH)_3$ au fost obţinuţi pentru actinidele trivalente de la americiu la californiu sub forma unor precipitate amorfe, prin acţiunea amoniacului asupra soluţiilor apoase ale sărurilor metalelor respective. Prin încălzire prelungită însă pot fi obţinuţi în formă cristalină.

Hidroxizii de curiu, berkeliu şi californiu au fost obţinuţi numai în cantităţi mici din care cauză nu au fost studiaţi în detaliu.

Pentru actinidele care pot funcţiona şi ca elemente tetravalente: toriu, protactiniu, uraniu, neptuniu şi plutoniu, hidroxizii respectivi au fost obţinuţi, sub forma unor produşi gelatinoşi prin acţiunea alcaliilor asupra soluţiilor conţinînd speciile An(IV).

Din cauza conţinutului variabil de apă adsorbită, aceşti hidroxizi sînt mai corect formulaţi ca dioxizi hidrataţi $AnO_2 \cdot nH_2O$, decît compuşi stoichiometrici $An(OH)_4$.

Toţi sînt greu solubili în apă. Hidroxizii de protactiniu (IV) şi uraniu (IV) se oxidează uşor, compuşii analogi de neptuniu şi plutoniu sînt mult mai stabili faţă de oxidare.

Hidroxizii actinidelor pentavalente, protactiniu, neptuniu, plutoniu şi americiu se obţin sub forma unor precipitate gelatinoase, greu solubile în apă prin acţiunea amoniacului sau a hidroxizilor alcalini asupra soluţiilor conţinînd speciile An(V). Ca şi hidroxizii actinidelor tetravalente, au un conţinut mai mare în apă decît cel indicat de formula stoichiometrică. Au carater bazic; se dizolvă în acizi cu formare de săruri şi sînt apoape complet insolubil în alcalii.

Hidroxizi ai actinidelor hexavalente, de forma $AnO_2(OH)_2$, hidroxizi de actinil, au fost caracterizaţi numai pentru uraniu, neptuniu şi plutoniu. Dintre aceştia, hidroxidul de uranil, a fost cel mai studiat, datele referitoare la hidroxizii celorlalte două elemente fiind în general limitate.

Pe lîngă monohidraţii menţionaţi $AnO_3 \cdot H_2O$ au fost puşi în evidenţă şi alţi hidraţi şi anume $AnO_3 \cdot 2H_2O$ sau $AnO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, iar pentru uraniu încă doi hidraţi cu conţinut mai mic în apă.

Aceştia se obţin prin reacţia trioxidului de uraniu cu apă lichidă sau vapori de apă în timp ce hidraţii trioxidului de neptuniu se obţin prin oxidarea hidroxidului de neptuniu (V) în suspensie apoasă cu ozon. Prin acţiunea ozonului asupra unei suspensii de dioxid de plutoniu, PuO_2, în apă se obţine hidratul $PuO_3 \cdot 0,8\ H_2O$. În aer acesta absoarbe apă pînă la compoziţia $PuO_3\ H_2O$, pe care la uscare în vacuum la 130°C o pierde din nou.

Monohidratul trioxidului de uraniu, $UO_3 \cdot H_2O$ există în patru modificaţii cristaline, acela al trioxidului de neptuniu $NpO_3 \cdot H_2O$, este izostructural

cu modificația $\beta - UO_3 \cdot H_2O$, în timp ce $PuO_3 \cdot 0{,}8H_2O$ prezintă o rețea cristalină diferită de a tuturor modificațiilor hidraților trioxidului de uraniu.

Cu acizii, hidroxizii actinidelor hexavalente formează săruri de actinil AnO_2X_2, iar cu alcaliile puternice specii ca uranați (VI) care se obțin de obicei prin încălzirea trioxidului de uraniu cu oxidul unui metal alcalin sau alcalino-pămîntos.

Singurul hidroxid al unui actinid heptavalent este $NpO_2(OH)_3$ care se separă sub forma unui produs de culoare neagră la neutralizarea soluției conținînd specii neptuniu (VII). Aceasta la rîndul ei se obține prin oxidarea neptuniului (VI) cu ozon sau alți oxidanți convenabili.

Cu hidroxizii alcalini acesta reacționează conform reacției:

$$NpO_2(OH)_3 + 3OH^- \longrightarrow NpO_5^{3-} + 3H_2O$$

Oxizi ternari. Pentru oxizii actinidelor în diversele lor stări de valență (de la III la VII) este caracteristică proprietatea de a forma cu oxizii unui număr mare de elemente din grupele principale și metale tranziționale oxizi ternari și superiori ca și faze oxidice cu compoziție și stabilitate variabilă.

Reacția dintre oxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase și oxizi ai actinidelor, pentru care este caracteristică properitatea de a funcționa în mai multe stări de oxidare conduce la formarea compușilor corespunzători stării de oxidare superioare. De exemplu reacția dintre dioxidul de uraniu, UO_2 și oxidul de sodiu, Na_2O, are loc conform ecuației:

$$UO_2 + 2Na_2O \xrightarrow[\textit{vacuum}]{400°C} Na_3UO_4 + Na$$

ceea ce înseamnă că dioxidul de uraniu reduce oxidul de sodiu, la sodiu metalic.

Reacția dintre oxizii actinidelor și oxizi ai elementelor din grupa a III-a și a IV-a, conduce în general la oxizi ternari care conțin actinidele în stări de oxidare medii sau inferioare.

Cele mai numeroase și mai studiate sînt sistemele care derivă de la uraniu (IV). Relativ recent au fost relatați și compuși ai neptuniului (VII) și ai plutoniului (VII).

Compușii oxidici ai actinidelor hexavalente cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, se obțin prin încălzirea unui oxid al elementului actinid (de exemplu U_3O_8; AnO_3; An = Np; Pu, Am) cu oxidul, hidroxidul sau carbonatul unui metal alcalin sau alcalino-pămîntos în curent de oxigen.

Dintre compușii conținînd metale alcaline pot fi menționați: $Li_2U_3O_{10}$, $M_2^IAn_2O_7$, $M_4^IAnO_5$ și $M_6^IAnO_6$ (M^I = Li, Na; An = U, Np, Pu, Am) ca și combinația Li_8CmO_6.

Dintre combinațiile obținute cu metalele alcalino-pămîntoase, cele mai comune sînt de forma:

$M^{II}AnO_4$(An = U, Np, Pu); $M_2^{II}UO_5$; $M_3^{II}AnO_6$(An = U, Np, Pu, Am) ca și poliuranați de forma $Ba_2U_3O_{11}$.

Dintre compuşii oxidici ai neptuniului şi plutoniului heptavalenţi pot fi menţionaţi $Li_5An^{VII}O_6$, care se obţin prin reacţia dintre oxidul de litiu, Li_2O şi dioxidul elemntului actinid în curent de oxigen:

$$2{,}5Li_2O + NpO_2(PuO_2) \xrightarrow[400-420°C]{O_2} Li_5NpO_6(Li_5PuO_6)$$

În absenţa dioxidului de carbon şi a umidităţii combinaţiile astfel obţinute sînt relativ stabile, după un timp mai îndelungat însă are loc o descompunere parţială. Din punct de vedere structural acestea sînt izomorfe cu combinaţia Li_5ReO_6 şi se caracterizează prin prezenţa în reţeaua lor cristalină a unor grupări izolate AnO_6 octaedrice.

Heptavalenţa neptuniului şi plutoniului în aceste combinaţii a fost pusă în evidenţă prin diverse metode (spectroscopia de rezonanţă nucleară γ, determinări magnetice).

Combinaţiile Li_5NpO_6 şi Li_5PuO_6 se dizolvă în apă sau în soluţii alcaline apoase conducînd la soluţii de culoare verde închis care conţine speciile ionice AnO_5^{3-}. Folosind cationi voluminoşi, complecşi sau simpli din aceste soluţii au fost separate o serie de combinaţii de forma:

$[Co(NH_3)_6]\ NpO_5 \cdot aq$, $[Co\ en_3]\ NpO_5 \cdot aq$, $[Cr(NH_3)_6]\ NpO_5 \cdot aq$, $M_3(NpO_5)_2 \cdot \cdot aq$ (M = Ba, Sr, Ca) şi $Ba_3(PuO_5)_2 \cdot aq$. Aceste combinaţi se descompun relativ uşor.

Încercările de a oxida americiul la stare heptavalentă în prezenţa oxidului de litiu Li_2O, în scopul obţinerii unor compuşi analogi celor de neptuniu şi plutoniu menţionaţi, au rămas fără rezultat.

12.3.7.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Sulfurile, selenurile şi telururile actinidelor reprezintă clase deosebit de importante de compuşi atît prin problemele teoretice pe care le ridică referitoare la natura legăturii chimice sau a structurii benzii de conducţie (pentru conductorii metalici) şi în consecinţă a proprietăţilor electrice şi magnetice cît şi prin posibilităţile de aplicare ale unora dintre acestea. În acest sens este suficient să se menţioneze că proprietăţile electrice ale acestor compuşi variază de la acelea ale unor semiconductori slabi, la acelea ale unor conductori metalici buni.

Ca şi în cazul altor combinaţii, cele mai studiate sînt calcogenurile de toriu, uraniu şi plutoniu. Pentru elementele actiniu şi transplutoniu, sulfurile au fost obţinute numai la scară de micrograme.

În tabelul 12.23 sînt indicate principalele tipuri de calcogenuri, pe care le formează, elementele actinide.

Din examinarea acestor tipuri generale reese în primul rînd faptul că specii pentru care raportul calcogen: actinid, să fie mai mare decît doi, sînt cunoscute numai pentru toriu, uraniu şi neptuniu. Pentru plutoniu calcogenurile superioare sînt cele de forma PuX_2, în timp ce pentru elementele transplutoniu acestea sînt sulfurile de forma An_2S_3.

Tabelul 12.23

Sulfurile, selenurile și telururile actinidelor

	AnX	An_3X_4	An_2X_3	An_3X_5	An_7X_{12}	AnX_2	An_2X_5	AnX_3
Ac	—	—	X=S	—	—	—	—	—
Th	X=S, Se, Te	—	X=S, Se, Te	—	X=S, Se	X=S, Se, Te	X=S, Se	X=Te
U	X=S, Se, Te	X=Se, Te	X=S, Se, Te	X=S, Te	X=Te	X=S, Se, Te	X=S, Te	X=S, Se, Te
Np	X=S	X=Se, Te	X=S	X=S	—	—	X=S	X=S
Pu	X=S, Se, Te	X=S, Se	X=S, Se, Te	—	—	X=S, Se, Te	—	—
Am	—	X=Se, Te	X=S	—	—	—	—	—
Cm	—	—	X=S	—	—	—	—	—
Bk	—	—	X=S	—	—	—	—	—
Cf	—	—	X=S	—	—	—	—	—

Se constată de asemenea că sînt semnalate seleniuri și telururi, pentru care nu sînt cunoscute sulfurile corespunzătoare și invers.

Dintre aceste combinații, sulfurile se caracterizează prin cea mai mare stabilitate termică, telururile prin cea mai scăzută.

Sulfurile și selenurile unui actinid dat se caracterizează prin aceeași structură cristalină, dar acestea nu par să fie întotdeauna izomorfe cu telurura analoagă.

Prin natura combinațiilor pe care le formează cu sulful, seleniul și telurul, neptuniul ocupă o poziție intermediară între uraniu și plutoniu, în sensul că sulfurile superioare conțin ionul Np^{4+} ca și sulfurile de uraniu, iar cele inferioare conțin ionul Np^{3+}, ca și sulfura de plutoniu.

Pe de altă parte calcogenurile de plutoniu se aseamănă foarte mult cu acelea ale ceriului, ca o consecință a stabilității relativ asemănătoare a ionilor Ce^{3+}, Ce^{4+} respectiv Pu^{3+}, Pu^{4+}, în cristalele acestora.

Dintre metodele generale de obținere ale acestor combinații pot fi menționate:

— reacția metalului fin divizat cu nemetalul respectiv (sulf, selen, telur) sau cu hidrura acestuia. Pe această cale se pot obține dicalcogenurile de toriu, uraniu și plutoniu).

— încălzirea controlată a dicalcogenurilor, AnX_2, cu un exces de nemetal sub presiune. Pe această cale se obțin calcogenurile superioare AnX_3 și An_2X_5,

— reacţia dintre elementul actinid în stare metalică şi dicalcogenura, AnX_2, respectivă (în cantităţi calculate) în atmosferă de argon sau în vacuum la temperatură înaltă, o perioadă lungă. Pe această cale se obţin calcogenurile inferioare.

Sînt semnalate de asemenea metode speciale de obţinere, dintre care pot fi menţionate următoarele:

$$3UCl_4 + 4Al + 6H_2S \longrightarrow 3US_2(\beta) + AlCl_3 + 6H_2$$

$$UCl_4 + 2H_2S \xrightarrow{600°C} \beta-US_2 + 4HCl$$

Astfel de metode sînt indicate şi pentru obţinerea compuşilor elementelor transplutoniu.

Indicaţii privind structura electronică a acestor combinaţii au fost obţinute în primul rînd din determinări magnetice efectuate mai ales asupra compuşilor de uraniu.

Determinările efectuate asupra combinaţiilor UX_3 şi UX_2 (US_3, US_2, USe_3, USe_2 şi UTe_3, UTe_2) au stabilit că momentele lor magnetice au valori foarte apropiate. Acest lucru a fost interpretat ca indicînd aceeaşi configuraţie pentru uraniu în toate cele şase combinaţii considerate adică prezenţa aceleaşi specii ionice. Prin compararea valorilor obţinute pentru momentele magnetice ale combinaţiilor menţionate cu momentele magnetice calculate pentru ionii de uraniu în diferite stări fundamentale, pare probabilă prezenţa în aceste combinaţii a speciilor U^{4+}.

O dovadă directă în sprijinul acestei afirmaţii, rezultă din faptul că oxidarea disulfurii de uraniu, US_2 în aer conduce iniţial la dioxid UO_2.

Pe baza acestor date combinaţiile UX_3, au fost formulate ca policalcogenuri ale uraniului tetravalent, de exemplu $U^{4+}(S-S)^{2-}S^{2-}$

Este de menţionat deosebirea care există din acest punct de vedere între trisulfura de uraniu US_3 şi trioxidul US_3 care este un compus al uraniului hexavalent.

Trisulfura de neptuniu, NpS_3 este izostructurală cu trisulfura şi triselenura de uraniu, US_3 repsectiv USe_3, şi în consecinţă formulată în acelaşi mod ca polisulfură.

Caracter de polisulfură s-a stabilit şi pentru combinaţia Np_2S_5 şi în consecinţă acestea este formulată ca $2Np^{4+}(S-S)^{2-}3S^{2-}$.

Unele calcogenuri conţin ionul metalic în două stări de oxidare, de exemplu U_3S_5, Np_3S_5, izostructurale, care pot fi reprezentate în modul următor: $U^{4+}(U^{3+})_2(S^{2-})_5$.

Din determinările de rezistivitate efectuate asupra unor dicalcogenuri, s-a stabilit că disulfura de toriu, ThS_2, este un izolator electric, în timp ce dicalcogenurile de uraniu au caracter de semiconductori. Această comportare a fost interpretată ca indicînd o structură ionică simplă pentru prima combinaţie, în timp ce pentru combinaţiile de uraniu s-a admis existenţa unei benzi de conducţie.

Dicalcogenurile de plutoniu formează uşor faze nestoichiometrice.

Pe baza determinărilor de rezistivitate electrică efectuate s-a stabilit că monocalcogenurile ThS, ThSe, US, USe sînt conductori de tip metalic în

timp ce monosulfura de plutoniu, PuS, se comportă ca un semiconductor de *tip n*. Aceste calcogenuri se caracterizează prin puncte de topire foarte ridicate.

În ciuda studiilor experimentale, relativ numeroase, teoria legăturii chimice în acești compuși cu caracter semi-metalic este încă confuză. Deși în general se admite existența unei benzi de conducție, orbitalele din care aceasta este alcătuită nu au fost identificate în toate cazurile.

Pentru explicarea legăturii chimice în aceste combinații au fost propuse diverse modele, însă nici unul nu s-a dovedit satisfăcător.

Lucrările care se efectuează în acest domeniu, vor procura fără îndoială date suplimentare necesare elaborării unei astfel de teorii.

12.3.7.4. COMPUȘI CU AZOTUL

În tabelul 12.24 sînt indicate azoturile caracterizate pentru elementele actinide.

După cum reese și din aceste date, spre deosebire de primele actinide, toriu și uraniu, pentru care s-au pus în evidență mai multe tipuri de azoturi, pentru elementele trans-uraniu au fost caracterizate numai monoazoturile.

Dintre metodele de obținere, pot fi menționate:

— încălzirea metalului în stare fin divizată în curent de azot la temperatură ridicată. Cu metalul în stare compactă reacția are loc foarte încet chiar la temperatură ridicată, datorită formării la suprafață a unui starat protector de azotură.

— reacția dintre metal și amoniac gazos la temperatură ridicată;

— reacția dintre hidrura elementului și azot, la temperatură ridicată.

Monoazoturile, compuși stoichiometrici refractari cu puncte de topire în general peste 2000°C, cristalizează într-o rețea de tip NaCl. O abatere de la stoichiometria exactă este observată pentru azoturile de toriu și uraniu, ThN, repsectiv UN, numai peste 1200°C.

Pe baza parametrilor de rețea determinați, s-a dedus pentru raza ionică a azotului o valoare foarte apropiată de aceea caracteristică ionului N^{-3}.

Pe baza acestor date s-a ajuns la concluzia unui caracter predominat ionic pentru aceste combinații. Cu toate acestea, natura exactă a legăturii este o problemă încă incomplet rezolvată.

Azotura Th_3N_4 are o structură hexagonală. Pe baza diamagnetismului și a rezistivității electrice mari s-a atribuit acestei combinații o structură ionică. Folosind un astfel de model se poate explica faptul că în sistemul toriu—N_2, nu s-a putut obține o azotură, în care conținutul în azot să fie mai mare decît cel corespunzător speciei Th_3N_4.

Conductibilitatea termică a monoazoturilor este mai mare decît aceea a oxizilor fiind comparabilă cu aceea a

Tabelul 12.24

Azoturile actinidelor

Stoichiometria	Metalele pentru care sînt cunoscute
AnN	Th, U, Np, Pu, Am
An_2N_3	U
An_3N_4	Th

carburilor, din care cauză aceste azoturi pot fi considerate drept combustibili nucleari potențiali.

Azoturile actinidelor sînt uşor hidrolizate de apă şi acizi, ceea ce poate fi interpretat ca o dovadă a structurii lor predominant ionică.

12.3.7.5. COMPUŞI CU CARBONUL

Printre compuşii binari ai actinidelor un loc important îl ocupă carburile. Interesul pentru studiul acestor combinații este determinat de importanța lor în tehnologia nucleară drept combustibili. Datorită acestui fapt sisteme ca uraniu-carbon şi plutoniu-carbon au fost mult studiate în sensul stabilirii proprietăților fizice şi chimice ale compuşilor respectivi.

În tabelul 12.25 sînt indicate carburile caracterizate pentru elementele actinide.

Dintre metodele de obținere a carburilor pot fi menționate:

— reacția dintre metal şi carbon în atmosferă inertă, la temperatură ridicată,

— reducerea oxizilor cu carbon

— reacția metalului sau hidrurii cu hidrocarburi gazoase (metan sau propan).

Dintre metodele speciale pentru obținerea monocarburii de uraniu UC, poate fi indicată aceea care se bazează pe reacția:

$$UF_4 + 2Al + C \xrightarrow{900°C} UC + AlF + AlF_3$$

Problema importantă în prepararea carburilor este aceea a obținerii lor libere de oxigen, deoarece o impuritate din acest element chiar extrem de mică (cîteva sutimi ppm) are efecte considerabile asupra proprietăților lor.

Cu excepția dicarburii de toriu ThC_2, care are o culoare galbenă, carburile actinidelor au aspect metalic. Sînt foarte reactive. În stare fin divizată sînt piroforice, sînt descompuse hidrolitic de apă, datorită acestui fapt trebue păstrate în atmosferă inertă foarte uscată.

Comportarea la hidroliză a carburilor poate furniza o serie de informații asupra naturii legăturii atomilor de carbon. Datorită acestui fapt au fost efectuate studii sistematice asupra reacției de hidroliză a carburilor de uraniu şi plutoniu în special.

Tabelul 12.25

Carburile actinidelor

Stoichiometria	Metalele pentru care sînt cunoscute
AnC	Th, Pa, U, Np, Pu
An_2C_3	Th, U, Np, Pu, Am
AnC_2°	Th, Pa, U, Np, Pu

Monocarburile ca şi modificațiile de temperatură înaltă ale dicarburilor cristalizează în rețea de tip NaCl, deşi în unele cazuri pot să apară defecte în subrețeaua anionică.

Stabilitatea monocarburilor AnC, descreşte cu numărul atomic în timp ce aceea a carburilor de forma An_2C_3 creşte în aceeaşi direcție.

12.3.7.6. HALOGENURI

Halogenurile unui număr relativ mare de elemente actinide de la începutul seriei anume: actiniul, toriul, protactiniul, uraniul, neptuniul, plutoniul, americiul și curiul în diversele lor stări de oxidare au fost obținute și caracterizate încă de multă vreme. Pentru unele actinide grele, cum sînt berkeliul, californiul și einsteiniul, halogenurile au fost obținute relativ recent, iar pentru ultimele actinide: fermiul, mendeleviul, nobeliul și laurențiul, nu au fost încă caracterizate astfel de combinații.

În tabelul 12.26 sînt prezentate halogenurile elementelor actinide, cunoscute pînă în momentul de față. După cum reese din aceste date, tipurile de halogenuri izolate și caracterizate pentru elementele actinide, reflectă tendințele generale observate în stabilitatea diverselor stări de oxidare ale acestora.

Literatura de specialitate este foarte bogată în lucrări (cărți și articole monografice) asupra halogenurilor elementelor actinide. În cele ce urmează însă vor fi prezentate numai cîteva dintre cele mai caracteristice aspecte ale chimiei acestor combinații. Prezentarea va fi făcută comparativ, în funcție de starea de oxidare a elementelor respective.

Dihalogenuri. Deși există indicații asupra posibilității unor actinide de a funcționa ca elemente divalente numai foarte recent (în anul 1972) au putut fi caracterizate două astfel de halogenuri.

Prima combinație relatată ca halogenura unui actinid divalent este ThI_2. Studiile structurale recent efectuate asupra modificației β a acestei combinații, au confirmat determinările magnetice, stabilind că este vorba de un compus al toriului tetravalent care ar fi cel mai bine reprezentat ca $Th^{4+}(e^-)_2I_2$, electronii suplimentari fiind delocalizați în rețea.

Primele dihalogenuri caracterizate sînt $CfBr_2$ și AmI_2, izostructurale compușilor analogi ai europiului.

Singurul actinid pentru care se poate prevedea posibilitatea de a forma o diluorură și o diclorură stabilă este nobeliul, pentru care datele existente indică o stabilitate mare în soluție apoasă a speciei ionice No^{2+}.

Pînă în momentul de față nu a fost caracterizată nici o diclorură. Cu toate acestea există indicații asupra prezenței ionului Am^{2+} în echilibru cu plutoniu lichid și triclorură de plutoniu lichidă:

$$Am(l) + 2/3\ PuCl_3 \longrightarrow 2/3\ Pu(l) + AmCl_2$$

Trihalogenuri. După cum reiese și din datele prezentate în tabelul 12.26, cu puține excepții (toriu, protactiniu și ultimele actinide) trihalogenuri au fost obținute și caracterizate pentru toate elementele din această serie.

O caracteristică comună trihalogenurilor care apare ca o consecință a contracției actinidice este modificarea structurală care se observă dealungul fiecărei serii de halogenuri, proprietate pe care acestea o împart cu compușii analogi ai lantanidelor.

Tabelul 12.26

Halogenurile actinidelor

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
Fluoruri	AcF_3	—	—	UF_3	NpF_3	PuF_3	AmF_3	CmF_3	BkF_3	CfF_3	—
	—	ThF_4	PaF_4	UF_4	NpF_4	PuF_4	AmF_4	CmF_4	BkF_4	CfF_4	—
	—	—	—	U_4F_{17}	—	Pu_4F_{17}	—	—	—	—	—
	—	—	Pa_2F_9	U_2F_9	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	PaF_5	UF_5	NpF_5	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	UF_6	NpF_6	PuF_6	—	—	—	—	—
Cloruri	$AcCl_3$	—	—	UCl_3	$NpCl_3$	$PuCl_3$	$AmCl_3$	$CmCl_3$	$BkCl_3$	$CfCl_3$	$EsCl_3$
	—	$ThCl_4$	$PaCl_4$	UCl_4	$NpCl_4$	$PuCl_4$*	—	—	—	—	—
	—	—	$PaCl_5$	UCl_5	—	—	—	—	—	—	—
	—	—		UCl_6	—	—	—	—	—	—	—
Bromuri	$AcBr_3$	—	—	UBr_3	$NpBr_3$	$PuBr_3$	$AmBr_3$	$CmBr_3$	$BkBr_3$	$CfBr_3$	—
	—	$ThBr_4$	$PaBr_4$	UBr_4	$NpBr_4$	—	—	—	—	—	—
	—	—	$PaBr_5$	UBr_5	—	—	—	—	—	—	—
Ioduri	—	ThI_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AcI_3	ThI_3	PaI_3	UI_3	NpI_3	PuI_3	AmI_3	CmI_3	BkI_3	CfI_3	—
	—	ThI_4	PaI_4	UI_4	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	PaI_5	—	—	—	—	—	—	—	—

* Există numai în stare gazoasă în prezență de clor

Trifluoruri. Dintre metodele generale de obţinere a triflorurilor pot fi menţionate:

— acţiunea acidului fluorihidric asupra oxizilor de forma An_2O_3, metodă folosită pentru obţinerea AcF_3, AmF_3, CmF_3, CfF_3, pentru care trivalenţa reprezintă starea de oxidare caracteristică:

— acţiunea unui amestec de acid fluorhidric şi hidrogen asupra oxidului Bk_2O_3, pentru obţinerea BkF_3, sau asupra dioxizilor AnO_2, pentru obţinerea trifluorurilor de plutoniu şi neptuniu, NpF_3 respectiv PuF_3;

— reducerea unor fluoruri superioare. O metodă relativ nouă de obţinere a trifloururii de uraniu, UF_3, constă în reducerea tetrafluorurii cu uraniu, fin divizat sau aluminiu (în anumite condiţii de temperatură):

$$3UF_4 + U \longrightarrow 4UF_3$$

$$UF_4 + Al \longrightarrow UF_3 + AlF$$

(din amestecul de reacţie monofluorura sublimă).

Trifluorurile elementelor actinide aparţin la două tipuri structurale diferite şi anume pînă la trifluorura de berkeliu inclusiv, care este dimorfă, acestea adoptă o structură hexagonală de tip LaF_3, în care ionul metalic are în imediata vecinătate nouă atomi de fluor, aproape echidistanţi. A doua modificaţie structurală a trifluorurii de berkeliu, BkF_3, stabilă la temperatură joasă, ca şi trifluorura de californiu, CfF_3 au o structură ortorombică de tip YF_3, în care ionul metalic este de asemenea 9-coordinat, un atom de fluor fiind situat însă la o distanţă mai mare. O modificare structurală analoagă apare şi în seria trifluorurilor lantanidelor şi anume între trifluorura de prometiu şi trifluorura de samariu.

Toate trifluorurile sînt greu solubile în apă.

Date referitoare la comportarea chimică a acestora sînt relativ limitate. Dintre reacţiile chimice, reducerea cu metale active prezintă importanţă pentru obţinerea actinidelor în stare metalică.

Sînt cunoscuţi o serie de fluoro-complecşi care aparţin următoarelor tipuri generale: $M^I[AnF_4]$(An^{III} = U, Pu, Am; M^I = Na, K, Rb, Cs); $M^I_2(UF_5)$ şi $M^I_3[UF_6]$(M^I = K, Rb, Cs). Aceştia se obţin prin topirea fluorurilor respective în cantităţi stoichiometrice.

Tricloruri. Dintre metodele generale de obţinere a triclorurilor pot fi menţionate:

— acţiunea acidului clorhidric anhidru asupra oxizilor An_2O_3. Pe această cale au fost obţinute în cantităţi de ordinul microgramelor triclorurile: $BkCl_3$, $CfCl_3$ şi $EsCl_3$, ca şi triclorura de plutoniu, $PuCl_3$;

— acţiunea acidului clorhidric anhidru asupra hidrurilor (metodă folosită pentru obţinerea UCl_3 şi $PuCl_3$);

— acţiunea unui agent clorurat asupra oxizilor sau hidroxizilor unor actinide. De exemplu triclorura de actiniu $AcCl_3$ a fost obţinută prin acţiunea tetraclorurii de carbon asupra hidroxidului $Ac(OH)_3$, iar triclorura de americiu, $AmCl_3$, prin acţiunea triclorurii de aluminiu asupra dioxidului AmO_2.

Pentru obţinerea triclorurii primelor actinide au fost folosite şi alte metode discutate în mod detaliat în bibliografia indicată.

În seria triclorurilor, modificarea structurală apare la triclorura de californiu dimorfă. Astfel triclorurile de actiniu și de la uraniu la californiu, prezintă o structură de tip UCl_3, în care ionul metalic are numărul de coordinație nouă. Cea de a doua modificație a triclorurii de californiu prezintă o structură ortorombică, de tip $PuBr_3$, în care ionul metalic are numărul de coordinație opt. Determinările efectuate asupra triclorurii de einsteiniu, $EsCl_3$, la 425°C, indică o structură de tip UCl_3. Se presupune că la temperatura camerei această clorură ar prezenta o structură de tip $PuBr_3$.

Ca și în cazul trifluorurilor, elementele la care apar modificări în structura triclorurilor din cele două serii *f*, actinide și lantanide, se caracterizează prin raze ionice foarte asemănătoare. (În seria lantanidelor modificarea structurală apare între triclorura de gadoliniu și triclorura de terbiu).

Triclorurile actinidelor sînt substanțe higroscopice, solubile în apă. Sînt cunoscuți o serie de cristalohidrați dintre care hexahidrații $AnCl_3 \cdot 6H_2O$ (An = Pu, Am și Bk) sînt izostructurali cu compușii analogi ai lantanidelor.

Proprietățile chimice ale acestor halogenuri sînt mai puțin studiate. Acest lucru este justificat și de faptul că pentru ultimele elemente triclorurile au fost obținute numai în cantități de micrograme. Dintre cloro-complecșii actinidelor trivalente pot fi menționați: $Cs_2Na[AnCl_6]$(An = Am, Bk); $[(C_6H_5)_3PH]_3[AnCl_6]$(An = Pu, Am); $Cs[AmCl_4] \cdot 4H_2O$, $Cs[AmCl_6]$.

Există indicații asupra formării în topitură a unor cloro-complecși, conținînd plutoniu trivalent ca ion central, de forma: $[PuCl_5]^{2-}$, $[PuCl_6]^{3-}$, $[PuCl_9]^{6-}$ și $[Pu_2Cl_7]^-$.

Tribromuri. Dintre metodele de obținere a tribromurilor pot fi menționate:

— acțiunea acidului bromhidric anhidru asupra oxizilor ($BkBr_3$, $CfBr_3$), asupra hidrurilor (UBr_3, $PuBr_3$) ca și asupra oxalaților și hidroxizilor;

— acțiunea tribromurii de aluminiu sau a bromurii de amoniu asupra oxizilor sau clorurilor unor actinide ($AcBr_3$, $NpBr_3$, $AmBr_3$);

— reducerea bromurilor superioare cu hidrogen sau aluminiu (UBr_3, $NpBr_3$).

Detalii asupra metodelor de preparare pot fi găsite în literatura indicată.

În seria tribromurilor apare o modificare structurală asemănătoare celei observată pentru celelalte trihalogenuri. Astfel, tribromurile primelor actinide și anume $AcBr_3$, UBr_3 și α-$NpBr_3$ prezintă o structură de tip UCl_3, în timp ce de la cea de a doua modificație a tribromurii de neptuniu, β-$NpBr_3$, la tribromura de berkeliu, $BkBr_3$, acestea prezintă o structură de tip $PuBr_3$. Structura tribromurii de californiu, $CfBr_3$, nu este însă cunoscută dar este foarte diferită de aceea a tribromurii de plutoniu, $PuBr_3$, așa încît aceasta ar putea să reprezinte a treia modificație structurală.

Tribromurile actinidelor sînt substanțe higroscopice, solubile în apă. Se separă sub formă de cristalohidrați $AnBr_3 \cdot 6H_2O$ (An = U, Np, Pu, Am și Cf) care sînt izostructurali cu analogii triclorurilor $AnCl_3 \cdot 6H_2O$. Prin descompunere controlată în vacuum, hexahidrații pierd apa de cristalizare, conducînd la tribromurile anhidre. Pe această cale au fost obținute UBr_3, $NpBr_3$, $PuBr_3$, $AmBr_3$.

Au fost separați o serie de bromo-complecși conținînd ionul $[AnBr_6]^{3-}$ (An = Pu, Am).

Triioduri. Dintre metodele de obținere a triiodurilor pot fi menționate:

— acțiunea iodului asupra actinidelor în stare metalică (NpI_3, PuI_3);

— acțiunea acidului iodhidric anhidru asupra oxizilor (pe această cale au fost obținute la scară de micrograme BkI_3 și CfI_3);

— acțiunea triiodurii de aluminiu sau a iodurii de amoniu asupra oxizilor (AcF_3, NpF_3, AmF_3).

De la triiodura de protactiniu (PaI_3) pînă la modificația α-AmI_3, acestea adoptă structura de tip $PuBr_3$ în timp ce de la β-AmI_3 la CfI_3 triiodurile prezintă structura hexagonală de tip BiI_3, în care ionul metalic este hexacoordinat.

O modificare structurală analoagă apare și în seria triiodurilor lantanidelor între triiodura de neodim și triiodura de samariu.

Datorită faptului că multe triioduri au fost obținute numai în cantități de ordinul sub-miligramelor, există puține date referitoare la comportarea lor chimică.

Tetrahalogenuri. După cum indică și datele din tabelul 12.26 tetrafluorurile au fost caracterizate pentru toate actinidele de la toriu la californiu inclusiv, numărul tetraclorurilor și tetrabromurilor este mult mai redus (de la toriu la neptuniu inclusiv) iar tetraiodurile au fost caracterizate numai pentru toriu, protactiniu și uraniu.

Metodele generale de obținere a *tetrafluorurilor* constau în acțiunea fluorului sau acidului fluorhidric asupra unor compuși ai actinidelor, în condiții care variază de la element la element. De exemplu tetrafluorurile de toriu și uraniu, ThF_4 respectiv UF_4, se obțin prin acțiunea acidului fluorhidric asupra dioxizilor AnO_2. Pentru obținerea tetrafluorurii de protactiniu, se folosește un amestec de acid fluorhidric și hidrogen.

Primele cantități de tetraflorură de berkeliu și tetrafluorură de californiu, BkF_4 respectiv CfF_4, au fost obținute prin acțiunea fluorului asupra oxizilor elementelor respective (în cantități de ordinul microgramelor).

De la tetrafluorura de toriu, ThF_4, la tetrafluorura de californiu, acestea prezintă o structură monoclinică, în care ionul metalic este octo-coordinat, fiind izomorfe fluorurilor caracterizate pentru lantanidele tetravalente CeF_4 respectiv TbF_4.

Tetrafluorurile actinidelor sînt puțin solubile în apă, din soluție apoasă se separă sub formă de cristalohidrați $AnF_4 \cdot 2{,}5H_2O$ (An = Th, U și Pu). Datele asupra comportării chimice a acestor halogenuri sînt limitate în general la tetrafluorura de uraniu.

Este cunoscută însă reacția de reducere a tetrafluorilor în vederea obținerii actinidelor în stare metalică. De asemenea poate fi menționată acțiunea fluorului elementar asupra tetrafluorurilor, care poate constitui o metodă de obținere a fluorurilor superioare. În aceste condiții tetrafluorurile de protactiniu, uraniu, neptuniu și plutoniu, conduc la PaF_5, UnF_6, NpF_6, PuF_6. Celelalte tetrafluoruri sînt stabile față de acțiunea fluorului la temperatură ridicată.

O altă reacție la care participă tetrafluorurile și care constituie o metodă de obținere a trifluorurilor este reacția cu hidrogenul. În aceste condiții, tetrafluorura de plutoniu, PuF_4, de exemplu conduce la triflorură, PuF_3.

Tetrafluorurile formează un număr mare de combinații complexe dintre care majoritatea aparțin următoarelor tipuri generale: $M^I[AnF_5]$, $M^I_2[AnF_6]$, $M^{II}[AnF_6]$, $M^I_3[AnF_7]$, $M^I_4]AnF_8]$ și $Na_7[An_6F_{31}]$ (An = de la toriu la berkeliu).

După cum reese din tabelul 12.26, tetraclorurile sînt cunoscute pentru elementele de la toriu la neptuniu inclusiv. Tetraclorura de plutoniu, există numai în stare gazoasă în prezența clorului. Dintre metodele de obținere poate fi menționată:

— acțiunea unui agent clorurant (de exemplu tetraclorură de carbon) asupra dioxizilor elementelor respective — pe această cale s-au obținut la scară mică tetraclorurile de toriu, uraniu și neptuniu.

Dintre metodele speciale folosite pentru obținerea unor tetracloruri pot fi menționate:

— reducerea pentaclorurii de protactiniu cu aluminiu metalic;

— acțiunea acidului clorhidric asupra hidrurii de toriu.

Tetraclorurile sînt mult mai volatile decît triclorurile, sublimînd în vacuum la 500°C. Sînt solubile în apă și higroscopice.

Cu excepția tetraclorurilor de toriu și uraniu, proprietățile chimice ale tetraclorurilor au fost puțin studiate.

Se cunoaște un număr relativ mare de combinații complexe ale acestor halogenuri, care aparțin următoarelor tipuri generale: $M^I_2[AnCl_6]$ (An = = Th — Pu); $AnCl_4 \cdot 2L$ (L = oxid de fosfină), $AnCl_4 \cdot nL$ (n = 3, 4, 5, 6) în care L este un ligand mai puțin voluminos.

Deși tetraclorura de plutoniu nu există au fost obținute combinații complexe care derivă de la aceasta de forma: $Cs_2[PuCl_6]$ și $PuCl_4 \cdot nL$ (n = 2 pînă la 7; L — ligand cu atom donor oxigen).

După cum indică și datele din tabelul 12.26 sînt cunoscute tetrabromurile de toriu, protactiniu, uraniu și neptuniu.

Dintre metodele de obținere ale acestora pot fi menționate:

— acțiunea bromului elementar asupra actinidelor în stare metalică ($ThBr_4$, UBr_4, $NpBr_4$);

— acțiunea bromurii de aluminiu asupra dioxizilor, AnO_2.

Structura moleculară a tetrabromurilor de toriu și uraniu în stare gazoasă poate fi descrisă ca un tetraedru distorsionat.

Sînt foarte volatile, în vacuum la 500°C, tetrabromurile de toriu, protactiniu și uraniu sublimă, tetrabromura de neptuniu se descompune.

Toate tetrabromurile cunoscute sînt substanțe higroscopice. Nu formează cristalohidrați stabili dar se cunoaște o varietate mare de combinații complexe, dintre care pot fi menționate acelea conținînd anionul complex $(AnBr_6)^{2-}$ ca și combinații de forma $AnBr_4 \cdot nL$ (n = 2, 3, 5, 6; L = uree, fosfin-oxid, NH_3, *py* etc).

Tetraioduri se cunosc numai pentru toriu, protactiniu și uraniu. Dintre metodele de obținere pot fi menționate:

— acțiunea iodului asupra elementului actinid în stare metalică; (ThI_4, Uy_4; în ultimul caz este necesar un exces de iod);

— acțiunea triiodurii de aluminiu, AlI_3, asupra dioxizilor, AnO_2.

Tetraiodurile sînt substanțe higroscopice, solubile în apă cu hidroliză apreciabilă. Nu formează cristalohidrați iar numărul combinațiilor complexe care derivă de la acestea este foarte mic. Hexaiododerivații de forma $M^I_2[AnI_6]$

(An = Th, Pa, U) sînt mult mai dificil de obținut decît ceilalți hexahalogenoderivați analogi (*hexacloro-*, respectiv *hexabromo-*). Această comportare indică caracterul de *clasă a* sau de acizi tari al actinidelor.

Pentahalogenuri. După cum reiese și din tabelul 12.26 pentahalogenuri, sînt cunoscute numai pentru elementele protactiniu, uraniu și neptuniu și anume: AnF_5 (An = Pa, Th, U); $AnCl_5$ (An = Pa, U), $AnBr_5$ (An = Pa, U) și PaI_5.

Pentaflorurile se pot obține prin diverse metode specifice fiecărui element. Astfel pentaflorura de protactiniu, PaF_5, se poate obține prin acțiunea fluorului asupra unui compus al acestui element; pentafluorura de uraniu, UF_5, se poate obține prin acțiunea acidului fluorhidric lichid anhidru asupra penta-, sau hexaclorurii, UCl_5 respectiv UCl_6; sau printr-o metodă, nouă care constă în reducerea hexafluorurii de uraniu, UF_6, cu clorură de tionil la temperatura camerei.

Pentafluorura de neptuniu, NpP_5, a fost obținută prin reducerea hexafluorurii, NpF_6, cu iod elementar în pentafluorură de iod la temperatura camerei.

Pentafluorura de uraniu este dimorfă. Modificația α-UF_5, stabilă la temperatură înaltă, se caracterizează printr-o structură polimeră de lanțuri infinite, rezultate din octaedre legate prin vîrfuri opuse. Modificația β-UF_3 stabilă la temperatură joasă, în care uraniul este heptocoordinat, are o structură de bipiramidă pentagonală.

Pentafluorurile de protactiniu și de neptuniu, sînt izostructurale cu modificația β-UF_3.

Pentru uraniu și protactiniu se cunosc de asemenea fluoruri cu o compoziție intermediară între AnF_4 și AnF_5, de exemplu combinațiile Pa_2F_9 și U_2F_9 izostructurale, în care metalul este 9-coordinat.

Toate pentafluorurile sînt nestabile din punct de vedere termic; la temperatură înaltă se disproporționează conducînd la tetra- și hexafluorurile respective.

În afară de formarea combinațiilor complexe, proprietățile chimice ale pentafluoririlor sînt puțin cunoscute. Se cunosc următoarele tipuri generale de combinații complexe: $M^{I}[AnF_6]$; $M^{I}_2[AnF_7]$ (An = Pa, U, Np, Pu) și $M^{I}_3[AnF_8]$ (An = Pa, U, Np).

Combinațiile complexe ale protactiniului, par să fie foarte stabile față de hidroliză, în timp ce acele ale uraniului sufăr disproporționare în absența acidului fluorhidric, iar combinația $CsNpF_6$ disproporționează chiar în acid fluorhidric anhidru.

Sînt cunoscute numai două pentacloruri și anume $PaCl_5$ și UCl_5. Dintre metodele de obținere ale pentaclorurilor pot fi menționate:

— acțiunea clorurii de tionil asupra hidroxizilor respectivi (uscați la 100°C);

— acțiunea tetraclorurii de carbon și a clorului asupra unui amestec de pentaoxid și cărbune.

Pentaclorura de uraniu este mult mai dificil de obținut în stare pură, deoarece pierde ușor clor (la 100°) trecînd la tetraclorură.

Cele două pentacloruri nu sînt izostructurale. Pentaclorura de protactiniu are o structură monoclinică, în care metalul este heptacoordinat,

într-un aranjament de bipiramidă pentagonală, analog pentafluorurilor de protactiniu şi uraniu, PaF_5 respectiv β-UF_5. Pentaclorura de uraniu prezintă o structură dimeră, U_2Cl_{10}, realizată din unirea a doi octaedri printr-o muchie, în care fiecare uraniu este hexacoordinat. Structura dimeră a pentaclorurii de uraniu se menţine atît în soluţie de tetraclorură de carbon cît şi în fază de vapori.

Deşi o structură de dimer în stare solidă a fost stabilită pentru multe alte pentahalogenuri, pentaclorura de uraniu este singura pentahalogenură cunoscută, care există ca dimer în fază gazoasă.

Ambele pentahalogenuri sînt extrem de sensibile la umiditate. Sînt hidrolizate în soluţie apoasă; în cazul pentaclorurii de uraniu hidroliza fiind însoţită de disproporţionare. Cu oxigenul ambele formează oxihalogenuri. Formează combinaţii complexe care conţin ionul $AnCl_6^-$, ca şi o serie de combinaţii complexe cu liganzi conţinînd atomi donori oxigen şi azot de forma $MCl_5 \cdot 2L$.

Dintre pentabromurile actinidelor se cunosc $PaBr_5$ şi UBr_5.

Pentabromura de protactiniu se poate obţine prin acţiunea bromului asupra unui amestec de pentaoxid de protactiniu, Pa_2O_5 şi cărbune, sau prin acţiunea tribromurii de bor, BBr_3, asupra pentaclorurii de protactniu. Prin această ultimă metodă, elaborată relativ recent, pentabromura de protactiniu este obţinută complet liberă de oxibromură.

Pentabromura de uraniu este mai dificil de obţinut. În acest scop se foloseşte acţiunea bromului elementar în exces asupra uraniului metalic, sau asupra tetrabromurii de uraniu.

Pentabromura de protactiniu, apare în două modificaţii cristaline: β-$PaBr_3$, modificaţie stabilă la temperatură înaltă, cu structură monoclinică, în care apar unităţile dimere Pa_2Br_{10}, izostructurală cu pentaclorura de uraniu, şi α-$PaBr_5$ modificaţie stabilă la temperatură joasă care posedă de asemenea o simetrie monoclinică. Pentabromura de uraniu este izostructurală cu modificaţia β-$PaBr_5$.

Ambele pentabromuri sînt foarte sensibile la umiditate. Nu sînt cunoscuţi hidraţi stabili. Au fost însă obţinute cîteva combinaţii complexe de forma $AnBr_5 \cdot L$ (An = U, Pa; $L = OPPh_3$) şi $PaBr_5 \cdot 2L$ ($L = OPPh_3$).

Se cunoaşte o singură pentaiodură anume PaI_5, care se poate obţine prin acţiunea iodului elementar asupra protactiniului metalic (la 450°C) sau prin acţiunea tetraiodurii de siliciu asupra pentaclorurii sau pentabromurii de protactiniu (la 180°C). Nu există date structurale asupra acestei halogenuri. Sînt semnalate combinaţii complexe care conţin anionul $[PaI_6]^-$ şi anume $(Ph_3AsMe)PaI_6$.

Hexahalogenuri. Singurele hexahalogenuri cunoscute, sînt fluorurile UF_6, NpP_6 şi PuF_6 şi hexaclorura de uraniu UCl_6.

Hexafluorurile se obţin prin acţiunea unui agent fluorant (ca *tri-* sau *penta*fluorura de brom, *mono-* sau *tri*fluorura de clor) asupra dioxizilor sau tetrafluorurilor; sau prin acţiunea fluorului elementar asupra tetrafluorurilor la temperaturi care variază în funcţie de natura metalului.

Geometria moleculară a hexafluorurilor este aceea a unui octaedru regulat. Ca şi hexafluorurile altor elemente (metale şi nemetale) hexafluorurile

de uraniu, neptuniu și plutoniu, sînt substanțe volatile cu punct de topire joase, ceea ce indică interacții intermoleculare slabe.

Hexafluorurile UF_6 și PuF_6 prezintă un paramagnetism slab aproape independent de temperatură.

Stabilitatea termică a hexafluorurilor scade în ordinea: $UF_6 > NpF_6 > PuF_6$. Hexafluorura de uraniu prezintă de asemenea o stabilitate mai mare decît celelalte hexafluoruri, față de o serie de reactivi chimici (cum sînt N_2, Cl_2, Br_2, CO_2, BF_3 etc.).

Toate recționează violent cu apa la temperatura camerei, cu formare de oxifluoruri:

$$AnF_6 + 2H_2O \longrightarrow AnO_2F_2 + 4HF$$

Aceste hexafluoruri se comportă ca agenți fluoruranți puternici. Singurele combinații complexe caracterizate sînt acelea conținînd uraniu ca ion metalic de forma $M^I[UF_7]$ și $M_2^I[UF_8]$.

Singura *hexaclorură* cunoscută, UCl_6 este în general dificil de obținut din cauza tendinței de disproporționare la UCl_5. În acest scop se poate folosi acțiunea triclorurii de bor în exces sau a triclorurii de aluminiu asupra hexafluorurii de uraniu.

Hexaclorura de uraniu este imediat hidrolizată de apă, conducînd la oxiclorura UO_2Cl_2.

Oxohalogenuri. Pe lîngă halogenurile deja discutate, elementele actinide, în diversele lor stări de oxidare, formează o varietate relativ mare de oxohalogenuri.

Recent au fost obținute la scară de micrograme, oxohalogenuri conținînd californiu (III), berkeliu (III) și einsteiniu (III).

Principalele oxohalogenuri aparțin următoarelor tipuri generale: $AnOX$, $AnOX_2$, $AnOX_3$ și AnO_2X_2.

Unele oxohalogenuri se obțin ca rezultat al hidrolizei halogenurilor (AnOF).

Dintre metodele de obținere pot fi menționate:

— reacția tetrahalogenurii cu oxidul de stibiu (III) în vacuum la temperatură ridicată ($AnOX_2$; An = Th, Pa, U, Np, Pu);

— reacția între halogenura și oxidul elementului respectiv, la temperatură ridicată.

Datele structurale referitoare la aceste combinații sînt în general limitate. Astfel s-a stabilit ca oxohalogenurile de californiu, berkeliu și einsteiniu sînt izostructurale cu compușii analogi ai primelor actinide.

A fost de asemenea determinată structura oxodiclorurii de protactiniu, $PaOCl_2$. Aceasta constă din lanțuri polimere în care ionii de clor funcționează ca punte. Protactiniul este 7-, 8-, respectiv 9- coordinat iar oxigenul tri- sau tetracoordinat. Alte oxodicloruri sînt izostructurale cu aceasta.

Oxofluorurile de forma AnO_2F_2 (An = U, Np, Pu și Am sînt de asemenea izostructurale.

12.3.7.7. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Pentru primele actinide în special pentru toriu (IV) și uraniu (VI) a fost caracterizată o varietate relativ mare de săruri cu oxoacizi dintre care pot fi menționanți, azotați, sulfați, carbonați, fosfați.

Studiile structurale efectuate asupra acestor compuși sînt în general limitate. Datorită importanței lor la separarea actinidelor, azotații, reprezintă combinațiile cele mai studiate din această categorie.

Carbonați neutri simpli. Au fost semnalați numai pentru actinide trivalente și anume $Am_2(CO_3)_3$, $Cm_2(CO_3)_3$ ca și cristalohidrații $Am_2(CO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 4$) și sînt unele indicații pentru existența carbonatului de plutoniu (IV), $Pu(CO_3)_2$.

Carbonații de americiu (III) și curiu (III) au fost obținuți prin hidroliza tricloracetaților în soluție apoasă.

Pentru toriu (IV) și plutoniu (IV) sînt cunoscuți oxocarbonați de forma $ThO(CO_3) \cdot 2H_2O$ și $PuO(CO_3) \cdot 2H_2O$. În stare pentavalentă actinidele formează numai carbonato-complecși, iar în stare hexavalentă carbonați de actinil de exemplu UO_2CO_3 și PuO_2CO_3.

O caracteristică a carbonaților acestor elemente este proprietatea lor de a forma carbonato-complecși. Cei mai mulți carbonato-complecși sînt semnalați pentru actinidele tetra-respectiv hexavalente.

Pentru protactiniu și actinidele de la berkeliu la laurențiu nu este semnalat nici un carbonat simplu sau complex.

Azotați. În stare anhidră sînt cunoscuți numai pentru toriu (IV), uraniu (VI) și plutoniu (VI), $Th(NO_3)_4$ respectiv $UO_2(NO_3)_2$ și $PuO_2(NO_3)_2$. Sub formă de cristalohidrați, sînt cunoscuți azotați pentru mai multe elemente în diferite stări de valență.

Pentru actinidele tetravalente sînt semnalați următorii cristalohidrați: $Th(NO_3)_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 4, 5$); $Np(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ și $Pu(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$; pentru actinidele pentavalente $PaO(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ și $NpO(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ iar pentru actinidele hexavalente: $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 3, 6$) $NpO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ și $PuO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 3, 6$).

Determinările structurale efectuate asupra cristalohidratului $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ca și asupra azotatului de uranil $UO_2(NO_3)_2$ au indicat prezența în aceste combinații a grupărilor azotat bidentate.

Nu este semnalat nici un azotat al actinidelor trivalente.

Sulfați. Se cunosc pentru actinidele tri-, tetra-, respectiv hexavalente. Din prima categorie pot fi menționați sulfații anhidri de plutoniu și americiu $Pu_2(SO_4)_3$ respectiv $Am_2(SO_4)_3$ ca și cristalohidrații $Pu_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 7, 5$); $Am_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 1$) și $U_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Sulfatul de uraniu este foarte ușor oxidat atît în aer cît și în soluție apoasă.

Pentru toriu (IV), uraniu (IV) și plutoniu (IV) sînt cunoscuți atît sulfați anhidri, $An(SO_4)_2$ cît și cristalohidrați de forma $An(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ și $An(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Protactiniul pentavalent formează sulfato-complecși de forma $H_3PaO(SO_4)_3$ și $HPaO(SO_4)_2$.

Dintre actinidele hexavalente numai uraniul formează un sulfat de uranil UO_2SO_4.

12.3.7.8. COMBINAŢII COMPLEXE.

Prin caracteristicile lor electronice, ionii actinidelor se încadrează în categoria acceptorilor de clasă „a" (acizi tari). Datorită acestui fapt este de aşteptat ca în intercaţia ion metalic-ligand o contribuţie importantă să revină interacţie electrostatice şi în consecinţă ionii actinidelor să prefere liganzi ca ionul fluorură F^- şi liganzi cu atom donor oxigen. Experienţa confirmă această previziune, în sensul că cele mai stabile combinaţii complexe pe care le formează actinidele conţin astfel de liganzi. Combinaţiile complexe conţinînd drept liganzi halogeni mai grei sînt mult mai puţin caracteristice, iar cele conţinînd drept liganzi sisteme cu atomi donor sulf, selen etc., sînt extrem de limitate.

Diversele specii ionice pe care le formează actinidele se diferenţiază prin tendinţa lor de a forma combinaţii complexe. Pe baza datelor existente s-a ajuns la concluzia că în funcţie de starea de oxidare a elementului actinid, stabilitatea combinaţiilor complexe creşte în ordinea $AnO_2^+ < An^{3+} \simeq AnO_2^{2+} < < An^{4+}$.

Pentru aceeaşi stare de oxidare se observă în general o creştere a tendinţei de a forma combinaţii complexe cu descreşterea razei pentru elementele de la începutul seriei; cu creşterea numărului atomic însă, această tendinţă devine mai puţin regulată.

Halogeno-complecşi. Reprezintă o clasă relativ numeroasă de combinaţii complexe ale actinidelor. Ca şi în cazul combinaţiilor simple, cele mai multe studii efectuate în acest domeniu au fost însă limitate la primele elemente de la toriu la plutoniu inclusiv.

După cum s-a menţionat deja, pentru toate actinidele în diversele lor stări de oxidare este caracteristică proprietatea de a forma halogeno-complecşi.

Pe baza consideraţiilor generale făcute se poate aprecia că în funcţie de natura halogenului cea mai accentuată tendinţă în acest sens se observă la fluoruri, iar în funcţie de starea de oxidare a elementului actinid la speciile An(IV).

Halogeno-complecşii pe care elementele actinide, în diversele lor stări de oxidare le formează, aparţin următoarelor tipuri principale:

$Na[AnF_4]$ An = U, Pu, Am

$M^I[UCl_4] \cdot 5H_2O$ M^I = K, NH_4, Rb

$Cs[AmCl_4] \cdot xH_2O$

$Cs_3[AmCl_6]$

$Cs_2Na[BkCl_6]$

pentru actinidele trivalente.

$Li[AnF_5]$ An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm

$M_2[AnF_6]$ An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm

$M^{II}[AnF_6]$ An = Th, Pa, U, Np, Pu; M^{II} = Ca, Sr, Ba

$Na_3[PuF_7]$

$M_3[AnF_8]$ An = Th, U, Pu

$Cs_2[AnCl_6]$ An = Th, Pa, U, Np, Pu, Bk

$(NMe_4)_2[UBr_6]$

$M_2[AnI_6]$ An = Th, Pa, U; M = Ph_4As, Ph_3AsMe

pentru actinidele tetravalente.

$M[AnF_6]$ An = Pa, U, Np, Pu

$M_2[AnF_7]$ An = Pa, U, Np, Pu

$M_3[AnF_8]$ An = Pa, U, Np

$M[AnCl_6]$ An = Pa, U

$M[UBr_6]$ M = NEt_4, $AsPh_4$

$(Ph_3AsMe)[PaI_6]$

pentru actinidele pentavalente,

$M^I[UF_7]$ (M = K, Rb, Cs); $M_2^IUF_8$ (M = Na, K, Cs) și $Na_3[UF_8]$

pentru uraniul hexavalent.

Relativ recent a fost caracterizată o serie de tiocianato-complecși ai unor actinide tetravalente de forma:

$M_4^I[An(NCS)_8]$ An^{IV} = Th, Pa, U, Np, Pu

$An(NCS)_4 \cdot 4L$ An = Th, U, Np, Pu,; L = oxid de fosfină

$An(NCS)_4 \cdot 2L$

ca și $[UO_2(NCS)dpy_2]NCS$; $[UO_2(NCS)phen_2]NCS$
în aceste ultime combinații metalul este probabil 7-coordinat.

Spectrele IR indică o legătură prin azot a ionului NCS^-.

Selenocianato-complecși au fost semnalați numai pentru toriu și anume $Th(NCSe)_4 \cdot 4DMF$, $M_2^ITh(NCSe)_6 \cdot nDMF$ și $K_4Th(NCSe)_8 \cdot 2DMF$.

Dintre combinațiile actinidelor cu liganzi conținînd oxigen ca atom donor, merită să fie menționate în primul rînd acelea cu β-dicetonele, care au fost combinațiile cele mai intens studiate din această categorie. Interesul deosebit pentru studiul acestor combinații, în special al celor conținînd actinide tri- respectiv tetravalente este justificat de o serie de proprietăți ale acestora care pot fi folosite la separarea elementelor actinide.

Astfel, solubilitatea lor mai mare în solvenți organici decît în apă stă la baza folosirii β-dicetonelor pentru separarea actinidelor prin extracție cu solvenți iar volatilitatea lor mare la temperaturi relativ joase sub presiune scăzută stă la baza separării acestor elemente prin sublimarea fracționată a compușilor respectivi.

Combinațiile complexe ale actinidelor cu β-dicetone, aparțin la următoarele tipuri generale: An(dicetonă)$_3$ și An(dicetonă)$_4$ (An = Th, U, Np, Pu, Am; dicetonă = acetilacetona, benzoiltrifluoro-acetona, tenoiltrifluoroacetona, etc.).

Elementele actinide formează de asemenea combinații complexe cu acizii hidroxi-carboxilici și acizii aminopolicarboxilici. Pentru mulți dintre acești liganzi speciile complexe au fost identificate numai în soluție, în stare solidă au fost caracterizate puține combinații de acest tip.

Compușii organometalici. Din această categorie, compușii ciclopentadienilici sînt cei mai studiați. Aceștia aparțin următoarelor tipuri generale:

$An(C_5H_5)_4$ An = Th, Pa, U, Np

$An(C_5H_5)_3$ An = U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf

$An(C_5H_5)_3X$ An = Th, U, Np, Bk; X = F, Cl, Br, I

$[(C_5H_5)_2BkCl]_2$

Cu excepția $U(C_5H_5)_3$ compușii tricloropentadienilici sînt foarte stabili la încălzire, mulți dintre aceștia sublimă sub presiune redusă la temperaturi sub 200°C.

Combinațiile de tipul $An(C_5H_5)_3X$ sînt mult mai stabile la încălzire decît compușii tetraciclopentadienilici și pot fi sublimate cantitativ fără descompunere.

Compușii triciclopentadienilici au un caracter acid pronunțat și formează aducți 1:1 cu molecule ca THF, NH_3, PPh_3 etc.

Au fost obținuți de asemenea o serie de compuși ciclooctatetraenilici de forma

$An(COT)_2$ An = U, Th, Np, Pu

Determinările efectuate asupra acestor combinații indică existența unei contribuții covalente la legătura metal-ligand.

13

GRUPA IV B
(Ti, Zr, Hf)

Caractere generale. Această grupă, numită și grupa titanului, cuprinde elementele: titan, zirconiu și hafniu. Mai de mult, se considera că din această grupă face parte și toriul, mai ales că formează compuși aproape numai în stare de oxidare IV, dintre cari unii sînt izomorfi, cu acei ai elementelor din această grupă, în timp ce alții diferă prin compoziție și proprietăți.

După descoperirea elementelor transurane și aranjarea lor într-o grupă a actinidelor, analoagă cu a lantanidelor, s-a considerat că toriul, ca și protactiniul și uraniul, face parte din această grupă, deși foarte probabil toriul nu conține electroni în nivelul $5f$.

Toate elementele din această grupă prezintă proprietăți caracteristice elementelor tranziționale, adică au nivele d incomplet ocupate, sînt metale tipice (lucioase, opace, bune conductoare de căldură și electricitate, dure, maleabile și ductile, puncte de topire și de fierbere ridicate), formează aliaje între ele și cu alte metale, prezintă mai multe stări de oxidare, în unele dintre acestea ionii sau compușii fiind colorați, și formează compuși paramagnetici.

Ca în toate grupele metalelor tranziționale, se observă tendința primului metal din grupă de a forma un număr mai mare de compuși în stări de oxidare inferioară, în unele cazuri formînd chiar ioni hidratați.

Cei doi electroni din orbitalii d se află la un nivel de energie foarte apropiat de acela al celor doi electroni din orbitalul s. Însă energia de ionizare a celui de al 4-lea electron este foarte mare, în special în cazul titanului, astfel că nu există ionul M^{4+} iar în cazul Ti^{IV} compușii sînt, în general, covalenți. Astfel, $TiCl_4$ este un lichid, ca și $SiCl_4$ sau $GeCl_4$.

Nici în soluție nu există ioni simpli hidratați, din cauza sarcinii mari în raport cu raza și, deci, în soluție apoasă apar specii hidrolizate sau se separă oxo- sau hidroxo-săruri, sau precipită acvați ai oxizilor, $MO_2 \cdot nH_2O$.

În tabelul 13.1. sînt trecute unele dintre proprietățile fizice cele mai importante:

Tabelul 13.1

Proprietățile fizice ale metalelor din grupa IV B

Proprietate \ Element.	Titan Ti	Zirconiu Zr	Hafniu Hf
Numărul atomic (Z)	22	40	72
Masa atomică	47,90	91,22	178,49
Compoziția izotopică (%)	48(73,5) 46(8,0) 47(7,7) 49(5,5) 50(5,3)	90(51,5) 94(17,4) 92(17,1) 91(11,2) 96(2,8)	180 178 177 179 176 174
Configurația electronică	$[Ar]3d^24s^2$	$[Kr]4d^25s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$
Structura cristalină	α hex. β c.c.	α hex.c.(Mg) β c.c.(W)	α hex. β c.c.?
Volumul atomic la 20° ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	10,6	14,1	13,6
Densitatea la 20° ($g \cdot cm^{-3}$)	4,51	6,49	13,31
Raza metalică (Å)	1,47	1,60	1,58
Raza atomică covalentă (Å)	1,36	1,45	1,44
Raza ionică M^{4+} (Å)	0,65	0,74	0,75
Raza ionică M^{3+} (Å)	0,69	—	—
Duritatea (scara Mohs)	4,0	4,5	—
Temperatura de topire (°C)	1725 ± 10	1857	2222 ± 30
Temperatura de fierbere (°C)	3262	3580	5400
Căldura specifică (20°) ($cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,113	0,068	0,034
Rezistivitatea la 0°C ($\mu\Omega \cdot cm$)	43,5	41,0	30,0
Electronegativitatea *(Pauling)*	1,32	1,22	1,23
Electronegativitatea *(Allred—Rochow)*	1,54	1,33	—
Potențialul de ionizare (eV)			
$M \longrightarrow M^+ + e^-$	6,83	6,95	5,5
$M^+ \longrightarrow M^{2+} + e^-$	13,57	14,03	14,9
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + e^-$	27,47	24,11	21,00
$M^{3+} \longrightarrow M^{4+} + e^-$	43,24	33,99	31,00
Potențialul normal (E_0) la 25° în V			
M^{4+}/M	−0,95	−1,53	−1,70
M^{3+}/M	−1,63	—	—
Abundența elementelor în scoarța terestră în procente de greutate (Parametri Clark)	0,61	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

După cum se observă razele atomice și razele ionilor M^{4+} ale Zr și Hf sînt aproape identice, din cauza efectului contracției lantanidelor, ceea ce face ca aceste două elemente să aibă o comportare chimică foarte asemănătoare, neîntîlnită la nici o altă pereche de elemente din oricare altă grupă de metale tranziționale (nici chiar la Nb-Ta). Aceste metale formează cu hidrogenul, azotul, carbonul, siliciul și borul compuși interstițiali. Carburile, siliciurile și borurile sînt dure și refractare. Cu oxigenul formează oxizi MO_2, care sînt folosiți în industrie; în timp ce TiO_2 are un caracter acid, ceilalți au caracter bazic. În cazul titanului se cunosc și oxizi în stările de oxidare inferioară (Ti_2O_3, TiO).

Nu se cunosc hidroxizi, ci prin tratarea soluțiilor apoase ale sărurilor de M^{IV} cu baze, se separă acvați ai dioxizilor, $MO_2 \cdot nH_2O$.

Tetrahalogenurile acestor metale au tendința de a forma halogenuri complexe, cu numere de coordinație mari (6, 7 sau 8).

Tetraclorura de titan, care este un *acid Lewis puternic* formează aducți cu diferite substanțe care conțin atomi de O, N, S și P donori.

Spre deosebire de zirconiu și hafniu, chimia Ti^{III} este foarte vastă. și în absența aerului, există în soluție ionii $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

13.1. TITANUL

13.1.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Descoperit în 1795 de către *Klaproth*, ca dioxid TiO_2 și obținut (ca metal) în stare impură de către *Berzelius* (1825), titanul este un metal răspîndit în scoarța pămîntului, ocupînd locul al zecelea cu 0,61%.

Are un caracter pronunțat litofil și se găsește numai sub formă de combinații oxidice, titanați, titanoniobați și titanosilicați. Se mai găsește în aluminosilicați și în silicații de zirconiu. Însă numai foarte rar participă singur ca oxid metalic la formarea mineralelor; de obicei, alături de titan, se găsesc ca substituenți nestoichiometrici unul sau mai mulți oxizi metalici sau titanul se găsește el ca înlocuitor în mineralele altor metale. Aceasta se datorează faptului că razele ionilor Ti^{4+} (0,65 Å) și Ti^{3+} (0,69 Å) au valori apropiate de acele ale Al^{3+}, V^{3+}, Fe^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mn^{3+}, Mg^{2+}.

Mineralele de titan cele mai importante aparțin următoarelor tipuri de oxizi:

I $\underline{M_2O_3}$: — *Ilmenita*, $FeTiO_3$, avînd ca impurități Mg și Mn, datorită mineralelor izomorfe $MgTiO_3$ și $MnTiO_3$.

Perovskita, $CaTiO_3$, în care titanul poate fi înlocuit izomorf cu Nb, Ta sau Fe^{III}.

Magnetoilmenite, $FeTiO_3 + Fe_3O_4$.

II $\underline{M_3O_4}$ — *Titanomagnetite* $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+})_3 O_4$.

III $\underline{MO_2}$ — *Rutil, anatas, brookita.*

Dintre titanoniobați poate fi menționat *Risörita* (Y, Ln) (Nb, Ti, Ta)O_4 iar dintre titanosilicați *titanita*, $CaTi[(O)SiO_4]$ și *benitoita*, $BaTi[Si_3O_9]$. Unii silicați ca olivina, hornblenda, biotita, turmalinele, conțin cantități mai mici de titan.

13.1.2. METODE DE OBȚINERE

Înainte de a fi prelucrate în vederea obținerii dioxidului de titan, care este folosit ca pigment (alb de titan) sau pentru prepararea metalului, minereurile brute trebuie mai întîi concentrate.

Această operație se face printr-o serie de procedee combinate. Astfel, după ce — prin metode mecanice umede — s-a ajuns la un preconcentrat (10—20% TiO_2), se îndepărtează mai întîi magnetita, ilmenita și granatul, printr-o separare magnetică, într-un cîmp slab, iar ulterior printr-o separare electromagnetică, în cîmp puternic, rutilul și zirconul; pe cale electrostatică sau prin flotație, se separă apoi rutilul de zircon.

Pentru îndepărtarea fierului s-au propus și procedee chimice, în special pe cale umedă, cu acizi, însă din cauza consumului mare de reactivi, acestea nu sînt economice, decît numai dacă se recuperează fierul.

Procedeele de prelucrare ulterioară a concentratelor depind de natura mineralelor de titan.

Astfel, pentru dezagregarea ilmenitei și titanitei au o însemnătate tehnică procedeul cu H_2SO_4 și acel cu clor.

În cazul procedeului cu acid sulfuric, concentratul uscat și fin măcinat este tratat, în reactor, cu acid sulfuric 70—96%, la temperatura de 160°—220° (realizată și prin adăugare de puțină apă), iar după diluare se separă prin decantare de steril. Soluția, care conține sulfații metalelor existente în minereu, este tratată cu strujitură de fier pentru reducerea Fe^{III} și apoi limpezită și filtrată. Prin răcire la temperaturi între +5° și —5°, se separă cea mai mare parte din fier (80%), ca $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$. Soluția filtrată este diluată și apoi concentrată prin încălzire îndelungată, cînd are loc hidroliza (prin adăugare de apă concentrația acidului rămîne constantă în timpul hidrolizei): Pentru accelerarea hidrolizei și mărirea randamentului se adaugă ca germeni de precipitare, o suspensie coloidală slab alcalină, de $TiO_2 \cdot xH_2O$. Precipitatul de $TiO_2 \cdot xH_2O$ rezultat este uscat și deshidratat, apoi prin calcinare (850°) trece în TiO_2.

Titanații alcalini sau alcalinopămîntoși rezultați prin dezagregarea alcalină a minereurilor de titan, ca și zgurele de titan din furnale (obținute la prelucrarea pirometalurgică a minereurilor de fier titanifere) sînt dizolvate în acid sulfuric și apoi din soluțiile sulfurice se separă (ca mai sus) dioxidul de titan.

Rutilul nu poate fi dezagregat cu H_2SO_4, ci numai prin topire cu $NaHSO_4$, cu fluoruri sau cu Na_2CO_3.

O sursă de materie primă necostisitoare pentru obținerea dioxidului de titan, o constituie șlamul roșu rezultat la dezagregarea bauxitelor prin procedeul Bayer (v.p. 567). O serie de brevete descriu obținerea TiO_2 din aceste șlamuri, prin dezagregare cu acid sulfuric.

Procedeul de dezagregare a minereurilor cu clor, în prezență de cărbune, la cald, cînd rezultă $TiCl_4$ și obținerea dioxidului de titan prin hidroliza sau descompunerea cu gaze a acesteia, prezintă mai puțin interes pentru fabricarea TiO_2, cît mai ales pentru obținerea titanului metalic prin reducerea tetraclorurii cu diferiți reductori, în special cu metale alcaline (Na) sau alcalino-pămîntoase (Mg).

Dioxidul de titan, respectiv tetraclorura, obținute prin procedeele descrise mai sus, servesc la obținerea titanului metalic. Datorită afinității mari a titanului față de O_2, N_2, H_2 și C, nu se poate obține metalul în mod obișnuit, prin reducerea dioxidului cu C, CO, H_2 sau CaC_2. Pe această cale se obțin sau oxizi inferiorii, sau metal impurificat cu azotură, carbură sau hidrură de titan.

Nici prin reducerea dioxidului cu metale alcalino-pămîntoase (Ca, Mg) sau cu sodiu, nu se poate obține titan fără oxizi inferiori. Chiar dacă prin încălzirea metalului în vid se poate îndepărta hidrogenul, în schimb oxigenul și azotul nu pot fi îndepărtați nici prin încălzire în vid și nici prin folosirea desoxidanților. Singurul procedeu care a dat rezultate se bazează pe reducerea tetraclorurii de titan cu sodiu (procedeurile *Hunter și Degussa)* sau cu metale alcalino-pămîntoase (Ca, Mg) (procedeul *Kroll*). Prin urmare, în cazul cînd procedeul folosit, pentru dezagregarea minereurilor de titan, a condus final la TiO_2, acesta trebuie mai întîi transformat în $TiCl_4$, prin încălzire, în curent de clor și în prezență de cărbune. Tetraclorura de titan este purificată prin filtrare, printr-o placă poroasă, și distilare, îndepărtînd astfel diferitele impurități, în special $FeCl_3$.

În procedeul *Kroll* are loc reducerea tetraclorurii de titan cu magneziu, la temperatura de 850°—1060°, în atmosferă de argon:

$$TiCl_4 + 2\,Mg \longrightarrow Ti + 2\,MgCl_2$$

După răcire, se spală cu apă rece și cu acid clorhidric diluat pentru a îndepărta cristalele de $MgCl_2$. Masa spongioasă este transformată în pulbere de o anumită granulație și tratată cu acid clorhidric (1:3) cald pentru a îndepărta oxidul format la suprafață, prin măcinare. După spălare cu apă distilată și alcool, este uscată la 120° și apoi este topită, într-un cuptor cu arc electric, căptușit cu ThO_2, în vid sau în atmosferă de argon și turnată în bare (99,8% Ti).

Pulberea poate fi transformată în metal compact și prin sinterizare în vid la 1000°.

În stare foarte pură, așa cum este necesar pentru cercetări științifice, se poate obține, printr-un procedeu de laborator (*Van Arkel* și de *Boer*, 1925) prin descompunerea termică în vid, a iodurii pure în stare de vapori pe un filament de Ti.

În locul tetraiodurii de titan, foarte higroscopice și oxidabile, se poate folosi pulberea de titan și o cantitate mică de iod. După ce sînt introduse într-un vas de sticlă Pyrex, se face vid și vasul este încălzit, în exterior de la 550° (fig. 13.1).

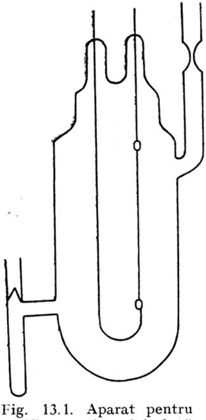


Fig. 13.1. Aparat pentru purificarea titanului după *Van Arkel* și *De Boer*.

Iodul reacționează cu pulberea de titan, iar TiI_4 rezultată se volatilizează și venind în contact cu filamentul de Ti, încălzit la 1100°—1400°, se descompune, depunîndu-se metalul. Vaporii de iod, care se condensează în partea inferioară a vasului, reacționează din nou cu pulberea de titan, pentru a forma TiI_4, ș.a.m.d., pînă cînd toată pulberea de titan se depune, în stare compactă pe filament.

13.1.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Titanul este un metal alb-argintiu, cu luciu persistent, asemănător, ca aspect exterior, cu oțelul polizat. Este un metal relativ ușor ($d = 4{,}50 \pm \pm 0{,}02$ g/cm³), destul de dur (între fluorină și apatită, în scara durităților, după Mohs), refractar ($P_t = 1725° \pm 10°$; $P_f = 3262°$) bun conductor de căldură și electricitate și paramagnetic. Este dimorf și anume sub 885°± 2° este stabilă forma α, hexagonală (aproape tip Mg), iar deasupra, forma β, cubică-centrată.

Titanul de înaltă puritate are proprietăți mecanice deosebite, anume este maleabil, ductil și foarte rezistent la solicitări mecanice (asemănător oțelului). Anumite impurități, în special oxigenul și azotul, chiar în cantități foarte mici, influențează defavorabil proprietățile mecanice, devenind casant.

Dacă, în stare compactă, titanul este stabil la aer, pulberea foarte fină este piroforă și se oxidează repede. Deasemenea, sub formă de sîrmă, se aprinde dacă este încălzit, însă în stare compactă poate fi încălzit pînă la circa 800° fără să ia foc.

Titanul nu este atacat de apă nici la fierbere; deasemenea, rezistă la acțiunea apei de mare. Rezistența la coroziune este una din proprietățile caracteristice ale titanului; importante din punct de vedere tehnologic. Față de acizii minerali se comportă diferit; astfel, pe cînd față de acidul azotic, chiar concentrat, este foarte stabil și la fierbere (datorită fenomenului de pasivitate), acidul clorhidric îl atacă numai la cald iar acidul sulfuric, în concentrație mai mare decît 10%, îl atacă chiar la temperatura camerii. Prin adăugare de HNO_3 sau barbotare de O_2 în soluția de acid sulfuric, acțiunea de coroziune scade datorită pasivizării metalului. Acidul fluorhidric, indiferent de concentrație, îl atacă repede.

Titanul este stabil și față de hidroxizi alcalini; la 100°, o soluție de NaOH 50% are o acțiune mai slabă asupra titanului metalic, decît asupra unui oțel inoxidabil. Cu KOH topită reacționează cu degajare de hidrogen.

La temperatură ridicată, reacționează cu hidrogenul, halogenii, oxigenul, sulful, seleniul, telurul, azotul, fosforul, carbonul, siliciul și borul.

Titanul formează aliaje binare, importante, cu o serie de metale, ca Be, Al, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, și Cu; dintre aliajele ternare, au o mare însemnătate: Ti—Mn—Al, Ti—Mn—Si, Ti—Al—Cr.

13.1.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Datorită greutății sale specifice mici, a rezistenții sale mecanice mari și a stabilității deosebite la coroziune, titanul are aplicații în aeronautică, în echipamentul industrial feroviar, maritim și chimic.

Titanul se mai folosește în aliaje neferoase, avînd fie rol de component de aliere (pentru a îmbunătăți unele proprietăți mecanice, fizice și rezistența la agenți chimici) fie, ca degazant (pentru a înlătura porozitatea prin fixarea azotului, hidrogenului etc, sub formă de compuși care trec în zgură).

Sub formă de ferotitan este folosit ca desoxidant, îmbunătățind calitatea fontei și a oțelurilor de diferite tipuri. Astfel, prezența titanului, în cantități mici (0,2—0,8%) mărește duritatea și rezistența la uzură și coroziune a fontei, iar în cazul oțelurilor mărește refractaritatea, elasticitatea și rezistența la uzură prin frecare.

13.1.5. COMBINAȚIILE TITANULUI

Titanul formează o serie de compuși, în diferite stări de oxidare (IV, III, II), dar cele mai stabile și deci cele mai importante, sînt acelea în care are starea de oxidare IV. De fapt, aceștia sînt în general compuși covalenți, deoarece energia necesară eliberării a patru electroni este mare ($\sim$ 43 eV).

Caracteristic pentru compuși, în această stare de oxidare, este tendința de a hidroliza, formînd specii cu legături Ti—O.

Compușii în stări de oxidare inferioară, sînt ușor oxidați de aer, apă sau alți agenți. În special compușii Ti^{II} sînt puțini la număr și nu pot exista în soluție apoasă. Compușii Ti^{III} conțin în soluție, ioni $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ dar soluțiile violete trebuie păstrate în vase închise, în atmosferă de azot sau hidrogen, deoarece sînt ușor oxidate de oxigenul din aer. Soluțiile au un caracter reducător mai accentuat decît a sărurilor de Sn^{II} și sînt folosite în analiza volumetrică. În stare de oxidare III, titanul formează unii sulfați dubli precum și alaunii de rubidiu și cesiu, $M^{I}Ti(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$.

13.1.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Comportarea hidrogenului față de metalele tranziționale prezintă un interes deosebit, deoarece influențează mult proprietățile unor metale (devin sfărîmicioase și se corodează ușor).

Titanul are proprietatea de a absorbi hidrogenul exoterm, dînd compuși nestoichiometrici interstițiali.

Sistemul Ti—H se aseamănă, în linii generale, cu sistemul Zr—H care este cel mai complex dintre sistemele metale-tranziționale-hidrogen. Solubilitatea hidrogenului în titan este limitată ($<$ 10% atomice), păstrîndu-se rețeaua hexagonală a metalului (α, 0—0,087). Crescînd procentul de hidrogen

absorbit, apare faza β (cubică centrată), care este stabilă pînă la 300°C, cu domeniul dela $TiH_{0,1}$ la TiH_1. La temperaturi mai joase, se separă în faza α şi o fază γ (cubică cu feţe centrale) cu un domeniu de la $TiH_{1,5}$ pînă la $TiH_{1,97}$ ($\alpha_0 = 4,440 \pm 0,003$ Å). Sub 37°C, are loc o distorsiune rezultînd o structură tetragonală cu feţe centrate.

Izotermele deasupra 500°C, la presiuni înalte, indică o altă fază, poate cea stoichiometrică TiH_2, care este metastabilă, la răcire bruscă, dar structura nu a fost încă stabilită.

13.1.5.2. COMPUŞI CU OXIGENUL

Se cunosc cu certitudine compuşii: TiO, Ti_2O_3, şi TiO_2; în ce priveşte fazele solide $TiO_{1,64}(Ti_3O_5)$ şi $TiO_{1,71}(Ti_7O_{12})$ nu este sigur dacă reprezintă compuşi unitari sau sînt amestecuri de TiO_3 şi TiO_2.

Monoxidul de titan, TiO, se obţine prin reducerea dioxidului de titan cu titan (în exces), în vid la 1500°, sub forma unei pulberi micro- sau macrocristaline a cărei culoare poate varia de la galben-auriu la brun (şi chiar negru). Are o structură tip NaCl, în care numai 85% din nodurile reţelii sînt ocupate de Ti şi O. Aceste lacune sînt datorate micşorării distanţelor reticulare, determinată de antiferomagnetismul ionilor de titan.

Monoxidul are densitatea, $D_n^{25°} = 4,92$ şi se topeşte la 1750°, încălzit în aer la 800° trece repede în TiO_2; se dizolvă uşor în H_2SO_4 şi HCl cu degajare de H_2.

Dititantrioxidul, Ti_2O_3, se poate obţine prin încălzirea dioxidului de titan, la 1000°, în curent de H_2 şi vapori de $TiCl_4$, sau prin reducerea dioxidului cu Ti la 900°—1000°, în vid, respectiv cu cărbune la 1400°, în vid (puritate 99%):

$$3TiO_2 + Ti \longrightarrow 2Ti_2O_3$$

$$3TiO_2 + TiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow 2Ti_2O_3 + 4HCl$$

$$2TiO_2 + C \longrightarrow Ti_2O_3 + CO$$

După condiţiile de preparare, se obţine sub formă de pulbere violentă închis pînă la negru sau ca o masă macrocristalină, violet-roşcată.

Acest oxid are o structură tip corindon ($a = 5,14$, $c = 13,61$ Å; $c/a = 2,647$). Este foarte stabil faţă de acizi şi baze.

Prin tratarea unei soluţii de $TiCl_3$ cu hidroxizi se obţine un precipitat violet, care trebuie considerat, mai degrabă, ca oxid hidratat, $Ti_2O_3 \cdot nH_2O$ şi nu ca $Ti(OH)_3$.

Dioxidul de titan, TiO_2, există în natură, în trei modificaţii cristaline: *rutil*, *anatas* şi *brookit*, primele două avînd o reţea pătratică, iar a treia una rombică; există rar incolore, de obicei colorate diferit. Domeniile de stabilitate ale acestor modificaţii nu sînt cunoscute în mod precis; în orice caz rutilul ($\alpha - TiO_2$) reprezintă modificaţia stabilă pînă la punctul de topire (fig. 13.2)

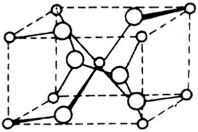


Fig. 13.2. Structura rutilului

Domeniul de existență al anatasului nu este cunoscut; temperatura de formare se află sub aceea a rutilului și depinde de prezența stabilizatorilor sau mineralizatorilor. Prin încălzire la 1100° și presiune normală, anatasul se transformă monotrop în rutil.

Brookita ($\beta-TiO_2$) are probabil un domeniu de existență îngust, care se află între acela al anatasului și rutilului, ceeace explică existența sa mai rară în natură, în comparație cu celelalte două minerale. După unii, brookita este o modificație instabilă, care s-a format în condiții geologice necunoscute și există numai datorită încetinelii proceselor de metamorfoză. Este posibil ca, prin analogie cu stabilizarea structurii anatasului în prezența ionilor SO_4^{2-} sau PO_4^{3-}, și în cazul formării brookitei să existe un stabilizator încă necunoscut.

În afară de brookită, celelalte două modificații se pot obține, în diferite moduri din soluțiile sărurilor de titan. Astfel, prin hidroliza, la rece sau la cald, a soluțiilor de $TiCl_4$, se obține modificația rutil; dacă însă hidroliza are loc în prezența ionilor SO_4^{2-},PO_4^{3-}, sau a unui exces de ioni Cl^- sau NO_3^-, atunci rezultă anatas. Acesta se mai formează și prin hidroliza la cald a soluțiilor sulfurice, sau din $TiO_2 \cdot x\, H_2O$ (obținut la dezagregarea minereurilor, după procedeul cu acid sulfuric sau cu clor) prin deshidratare și încălzire la 700° (în prezență de NaF, borat sau fosfat de bariu ca mineralizatori). Prin deshidratarea acvatului $TiO_2 \cdot xH_2O$ și calcinare la 1100° se obține direct rutil. Transformarea brookitei în rutil are loc după o reacție continuă monotropă lentă, ca funcție exponențială de temperatură, atîngînd la 650° valorile măsurabile.

Structurile acestor trei modificații se deosebesc prin modul de legare diferit al octaedrilor, (TiO_6), mai mult sau mai puțin deformați, din care acestea sînt formate. Legarea octaedrilor, între ei, sub formă de catene, are loc în cazul rutilului prin două muchii (opuse) octaedrice comune, la brookită prin trei, iar la anatas prin patru. Odată cu creșterea numărului de muchii comune scade stabilitatea rețelii.

Dioxidul de titan anhidru este practic insolubil în toți acizii, cu excepția acizilor sulfuric și fluorhidric. Însă dizolvarea și viteza de dizolvare în acești acizi depinde mult de tratarea prealabilă a dioxidului.

Dioxidul preparat prin încălzirea acvatului $TiO_2 \cdot nH_2O$, la 700°, se dizolvă ușor în H_2SO_4 conc. și HF, în timp ce după încălzire, mai mult timp, la 1000°, rămîne insolubil, în ambii acizi. Dioxidul de titan anhidru este insolubil în hidroxizi alcalini.

Prin încălzirea pulberii de TiO_2, la 250°—600°, în atmosferă oxidantă, are loc o colorare dela galben-brun la brun-verzui, care însă dispare la răcire. La temperaturi mai ridicate, TiO_2 se colorează, ireversibil, în galben-cenușiu.

Prin topirea pulberii de TiO_2, după procedeul lui Verneuil, pentru rubine sintetice, se pot obține monocristale de rutil. Cristalele negre, din cauza descompunerii termice, pot fi transformate în rutil incolor, prin încălzire ulterioară; datorită proprietăților optice (incolor, transparent, strălucitor, indi-

ce de refracție și dispersie mai mare decît a diamantului) este folosit ca piatră prețioasă pentru bijuterii.

Dioxidul de titan hidratat, obținut prin hidroliza soluțiilor sulfurice sau a tetraclorurii de titan rezultate la dezagregarea minereurilor de titan (v. dezagregare. p. 741) este transformat, prin calcinare și tratare ulterioară, într-un produs utilizat ca pigment, sub numele de alb de titan, în industria coloranților, hîrtiei, maselor plastice, emailurilor și a glazurilor. Puterea sa de acoperire și stabilitatea termică și chimică sînt superioare pigmenților de zinc și plumb. Albul de titan nu se folosește, de obicei, pur la fabricarea vopselelor albe, ci sub formă de pigmenți de compoziție sau pigmenți micști.

În primul caz, $CaSO_4$ ori $BaSO_4$, fin măcinate, servesc ca suporți pentru depunerea, prin hidroliză, a dioxidului de titan în stare fin divizată. Aceștia pot fi adăugați, sau de obicei precipitați chiar în soluția care conține sărurile de titan, servind totodată ca germeni pentru descompunerea hidrolitică. În mod invers, sulfatul de calciu poate fi precipitat pe TiO_2, în formă calcinată sau necalcinată.

În cazul pigmenților micști, aceștia se obțin prin amestecarea mecanică a componenților gata preparați. Deși în literatura mai veche și chiar în unele tratate mai noi, se pomenește de existența acizilor orto (α- sau a-) titanic și meta (β- sau b) — titanic, astăzi se consideră că precipitatele gelationoase, care se obțin la tratarea soluțiilor sărurilor de Ti^{IV} (la rece sau la cald) cu baze, sînt acvați ai dioxidului $TiO_2 \cdot nH_2O$. În timp ce precipitatele proaspete sînt roentgenografic amorfe, prin îndepărtarea apei sau prin îmbătrînire încep să apară liniile caracteristice anatasului.

Precipitatele obținute la temperatura obișnuită sînt solubile în acizi, spre deosebire de cele mai vechi sau obținute la cald.

Prin topirea TiO_2 cu carbonați alcalini de litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu, se obțin compuși de tipul $M_2^ITiO_3$, $M_2^ITi_2O_5$. Însă mulți dintre compușii formulați ca titanați sînt de fapt oxizi micști (sau mai corect oxizii dubli) așa cum au rezultat din studiile roentgenografice.

Astfel, $CaTiO_3$, care se găsește în natură ca mineralul *Perovskita* are în stare idealizată, structura alăturată (fig. 13.3).

Aici ionii de O^{2-} și ionii de Ca^{2+} formează o rețea cubică cu fețe centrate iar ionii de Ti^{4+} ocupă golurile octaedrice, formate de ionii de oxigen. De fapt, rețeaua diferă puțin de cea cubică ideală. Octaedrul TiO_6 este ușor deformat (Ti ⟷ O = 1,95 Å, Ca ⟷ O cel puțin 2,30 Å, O ⟷ O cel puțin 2,47 Å).

Aceiași structură o au $SrTiO_3$ și $BaTiO_3$. De fapt $BaTiO_3$ există în 5 modificații cristaline, dintre care patru au o structură de tip Perovskită și se transformă una într-alta enantiotrop. Modificația cubică ideală, care se formează la temperatură ridicată, trece la aproximativ 120° în modificația tetragonală, pseudo-cubică. La aproximativ 0° aceasta se transformă în mo-

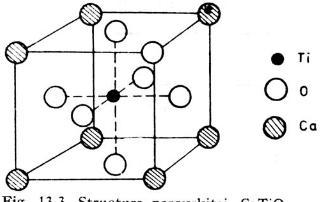


Fig. 13.3. Structura perovskitei, $CaTiO_3$.

dificația rombică-pseudocubică, care la $-80°$ trece în modificația trigonal-pseudocubică.

Din topiturile $BaTiO_3$ — $M_2^ICO_3$ cristalizează modificația hexagonală, care la $\sim 1050°$ trece în cea cubică.

Spre deosebire de modificația cubică și hexagonală, cele trei modificații pseudocubice sînt feroelectrice și prezintă un efect piezoelectric foarte puternic. Datorită acestor proprietăți, modificația tetragonală (care are și constanta dialectrică cea mai mare) are o importanță tehnică deosebită, fiind folosită la transistori, ca generator de ultra sunete și la confecționarea condensatoarelor electrice de mare capacitate.

Alți compuși ca $MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $CoTiO_3$ și $NiTiO_3$ au o structură de tip ilmenită; aceasta este strîns înrudită cu corindonul, cu excepția că există două feluri de cationi (Fe^{II} și Ti^{IV}). Această structură este adoptată de oxizi de tipul XYO_3, cînd cei doi cationi X și Y au aproape aceiași mărime, dar nu trebuie să aibă aceiași sarcină, dacă cea totală este 6^+. Prin încălzirea dioxidului de titan cu oxizii de Mg, Zn și Co, în prezența unor fondanți, se obțin compușii Mg_2TiO_4, Zn_2TiO_4, Co_2TiO_4 cu structura de tip spinel.

Se pare că singurul compus care este un adevărat titanat, este Ba_2TiO_4, cu o structură tip $\beta-K_2SO_4$ (strîns înrudit cu $\beta-Ca_2SiO_4$), care conține grupe tetraedrice TiO_4, ușor distorsionate.

13.1.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compușii cu sulful. Pe baza studiilor tensimetrice, a preparării și a caracterizării roentgenografice s-a stabilit că, în sistemul Ti—S, există multe faze intermediare. Trisulfura TiS_3, este izostructurală cu $ZrSe_3$. Este un semiconductor diamagnetic. Mai multe faze de simetrie hexagonală sau trigonală s-au găsit în domeniul TiS_2—TiS (tabelul 13.2 de mai jos):

TiS_2 are o structură stratificată de tipul $Cd(OH)_2$, iar TiS o structură de tip NiAs, ambele cu o strucutră hexagonală compactă de atomi de sulf. Structurile fazele intermediare sînt, deasemenea, bazate pe o împachetare compactă a atomilor de sulf, dar de tipuri mai complicate. În toate cazurile, atomii metalici ocupă golurile octaedrice în rețeaua sulfurii. În TiS_2, Ti_5S_8 și Ti_2S_3 alternează straturi de atomi metalici complect și parțial ocupate (perpendiculare pe axa hexagonală sau trigonală) ca în multe alte calcogenuri ale metalelor tranziționale.

Tabelul 13.2

Compușii titanului cu sulful Ti_xS

Fază	Domeniu de omogenitate la 1000°C
TiS_2	0,52—0,55
Ti_5S_8	0,60
Ti_2S_3	0,63—0,73
Ti_3S_4	0,77—0,78
Ti_4S_5	0,81
Ti_8S_9	0,83—0,89
TiS	0,94—1,03

În Ti_3S_4, Ti_4S_5 și Ti_8S_9 ocuparea pozițiilor atomilor metalici este mai complicată.

Sulfurile superioare se preapră prin trecerea unui curent de H_2S, saturat cu vapori de $TiCl_4$ (puțin sub punctul de fierbere al $TiCl_4$) printr-un tub de sticlă încălzit la 480°—540°. Pentru a îndepărta complect clorura, produsul obținut este încălzit cu sulf la 600°, mai mult timp într-un tub de presiune, îndepărtînd de fiecare dată fracțiu-

nile volatile într-un exsicator de vid, la 100°—150°. Pe această cale se obține TiS_3, amestecată cu sulf, din care apoi, pe cale tensimetrică (stabilind isoterme pentru diferite temperaturi), se pot prepara sulfurile TiS_3 și TiS_2.

Acelaș amestec de TiS_3 și sulf se poate obține și încălzind, la 600°, timp de cîteva zile, titan metalic cu sulf, într-un tub de sticlă supremax.

Sulfurile inferioare (Ti_2S_3 și TiS) se pot prepara ușor prin reducerea disulfurii cu hidrogen, într-un tub de porțelan încălzit, sau din elemente, prin sinteză sub presiune, într-un tub de cuart, încălzit încet, mai multe zile, la 800°.

În preparatele mai sărace în sulf, obținute prin sinteză sub presiune, s-a stabilit existența subsulfurii Ti_2S, atunci cînd amestecul de titan și sulf a fost încălzit treptat la 600° și apoi la 800° pînă la 1000°. Aceasta are o structură ortorombică complicată.

Compușii cu seleniul și telurul. În sistemul Ti — Se nu se cunoaște o triseleniură, însă în domeniul $TiSe_2$—TiSe au fost găsite mai multe faze cu structuri intermediare între tipurile $Cd(OH)_2$ și NiAs.

În cazul fazelor $Ti_{1+p}Se_2$ ($0,02 \leqslant p < 0,2$) nu s-a găsit o ordonare a atomilor metalici și vacanțe în straturile metalice în parte ocupate, însă au fost observate suprastructuri ordonate pentru Ti_5Se_8 și Ti_3Se_4.

Faza $TiSe_{1-x}$ ($x < 0,05$) are o strucutră ortorombică distorsionată; distorsiunea este datorată formării unor lanțuri, în zig-zag, infinite de atomi metalici. De asemenea, s-a stabilit existența unei subseleniuri Ti_2Se izostructurale cu Ti_2S.

În sistemul Ti—Te, existența diferitelor faze și a limitelor acestora, nu este încă definitiv lămurită. Faza $Ti_{1+p}Te_2$ are o structură intermediară între $Cd(OH)_2$ și NiAs. La temperatură joasă, Ti_5Te_8 ($Ti_{1,25}Te_2$) are o suprastructură ordonată de acest tip. În domeniul $0,4 \leqslant p \leqslant 0,6$ s-a observat o structură monoclinică de tip Cr_3S_4. În ce privește faza stoichiometrică TiTe, s-a găsit că este de fapt un amestec format dintr-o fază hexagonală, cu compoziția aproximativă $Ti_{0,85}Te$, cu o structură înrudită cu tipul NiAs și din compusul tetragonal Ti_5Te_4 care are o structură înrudită cu structura cubică centrată a multor metale. În timp ce TiS_2 și $TiSe_2$ sînt semiconductori, $TiTe_2$ are probabil un caracter de semimetal.

Telururile titanului au fost preparate în acelaș mod ca și seleniurile, prin sinteză din elemente, variind numai condițiile de temperatură, în special în cazul produșilor cu un conținut de telur mai mare. Deoarece însă, tensiunea de descompunere a telururilor de titan și tensiunea de vapori a telurului au valori foarte apropiate, după distilarea telurului liber din preparatele bogate în telur, nu s-a putut stabili precis dacă au rezultat amestecuri sau compuși.

13.1.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL ȘI FOSFORUL

Compuși cu azotul. După studiile mai noi, nu există decît două faze în sistemul Ti—N și anume faza hexagonală α—Ti, care poate conține pînă la 3 atomi de N la 100 atomi de Ti, sub forma unei soluții solide, $TiN_{0,23}$ (soluție solidă interstițială) și faza cubică TiN, de tip NaCl, al cărui domeniu de omogenitate larg poate scobori pînă la compoziția $TiN_{0,42}$.

Astfel, prin încălzirea la 1200° a titanului 99,9% (sub formă de șpan), în curent de azot, în tub de corindon, se obține compusul $TiN_{1,00}$.

Azotura de titan se mai obține și din reacția între $TiCl_4$, în stare de vapori și NH_3 la 800°—1000°, sau prin descompunerea termică a amoniacaților $TiCl_4 \cdot nNH_3$ ($n = 4, 6, 8$), care se obțin din $TiCl_4$ și NH_3 la temperatura camerii.

Se mai poate prepara azotura, după procedeul lui Van Arkel, prin, disocierea vaporilor de $TiCl_4$, pe un filament subțire (40μ) de W, incandescent în atmosferă de N_2 și H_2, cînd are loc reacția:

$$2TiCl_4 + N_2 + 4H_2 \longrightarrow 2TiN + 8HCl$$

și azotura TiN cristalină se depune pe filament, sub forma unui strat auriu, foarte dur.

Determinările roentgenografice mai noi au arătat că, în faza metalică hexagonală, are loc o creștere a constantelor reticulare *a* și *c*, pe măsură ce crește conținutul în azot, pînă ce se ajunge aproximativ la compoziția $TiN_{0,23}$, cînd apoi rămîn constante. În concordanță cu densitățile determinate, se presupune formarea unor soluții solide interstițiale.

În ce privește faza cubică cu compoziția $TiN_{1,00}$ s-a găsit pentru constanta de rețea valoarea 4,234 Å, în perfectă concordanță cu date anterioare din literatură. Odată cu creșterea conținutului de titan *a* scade uniform pînă la 4,213, cînd se ajunge la compoziția $TiN_{0,42}$.

Azotura de titan cristalină este galben-aurie, are luciu metalic, foarte dură (8—9 în scara Mohs) și se topește la 2950° (în atmosferă de azot sau de N_2—Ar.).

Este insolubilă în acizi minerali, dar este atacată de apa regală ; deasemenea, reacționează la cald cu hidroxizi alcalini concentrați.

Datorită durității sale este folosită ca material abraziv.

Amidurile deși nu sînt compuși numai cu azot, pot fi amintite, tot aici. Amidura $Ti^{III}(NH_2)_3$ a fost preparată (*Schmitz-Dumont*, 1949) prin reacția dintre $K_3[Ti(CNS)_6]$ și KNH_2 în amoniac lichid, într-o aparatură specială și anume adăugînd la o soluție (1 *Mol*) de $K_3[Ti(CNS)_6]$ în NH_3 lichid, o soluție (3 Mol) de KNH_2. Produsul negru-verzui, care se separă imediat este spălat cu amoniac lichid, pentru a îndepărta KCNS, rezultat din reacție. Apoi, în curent de azot este îndepărtat amoniacul.

Amidura este o substanță amorfă (din *debyeograme*) cu caracter de polimer înalt, în care atomii de titan sînt legați covalent prin punți de azot, formînd probabil o rețea tridimensională.

Amidura este hidrolizată de apă, rezultînd amoniac și $Ti_2O_3 \cdot xH_2O$. Se dizolvă în HCl și H_2SO_4 diluați, cu o culoare violetă.

Compușii cu fosforul. Cercetările mai noi în sistemul Ti—P au condus la concluzia că există următoarele fosfuri: Ti_3P, Ti_2P, Ti_5P_3, Ti_4P_3, TiP și TiP_2.

În cazul fosfurii Ti_3P (caracteristică pentru fosfurile metalelor tranziționale din gr. IV și a V) trăsătura caracteristică fundamentală este coordinarea a nouă atomi metalici, în jurul nemetalului în colțurile unui tetrakisdecaedru. Șase din atomii metalului se află în colțurile prizmei trigonale, ceilalți trei din fețele rectangulare.

În ce privește structura fosfurii Ti_2P (singura fosfură de acest tip) există o oarecare incertitudine și chiar s-a emis părerea că poate nici nu există un compus cu această stoichiometrie simplă.

Fosfura Ti_5P_3, care se pare că este singura fosfură cu structură tip Mn_5Si_3 (în care rețeaua $Si-M$ este formată numai din triunghiuri și hexagoane și aceste straturi sînt suprapuse cu o rotație de 60°, formînd octaedri de atomi metalici) are un domeniu de omogenitate mare ceea ce a condus la ipoteza că ar putea fi o *fază Nowotny*.

În cazul fosfurii Ti_4P_3, cu o structura anti-Th_3P_4, atomul de fosfor se află într-o antiprizmă patratică, formată din atomii metalici (pe cînd în majoritatea fosfurilor, fosforul are o înconjurare trigonal prizmatică). Compoziția nu pare să fi fost precis determinată; ar fi interesant de cunoscut, dacă s-ar găsi un domeniu de compoziție larg.

Structura compusului TiP, de asemenea, un caz interesant, este o structură în care atomii de fosfor ocupă două poliedre, Ti_6P diferite, unul octaedric, iar celălalt o prizmă trigonală. Octaedrul de atomi de titan este destul de regulat (distanțele Ti—Ti—3,50 și 3,40 Å) pe cînd în prizma trigonală distanța Ti—Ti este 3,50 Å în fețele triunghiulare, dar de 3,11 Å, de-alungul axei trigonale. Distanța Ti—P este de 2,44 Å în octaedri și 2,55 Å în prisma trigonală. Ordinea aranjării a atomilor de fosfor este ACBCACBC. Atomii de fosfor din straturile C sînt în golurile octaedrice, iar aceia din straturile A și B în golurile prismelor trigonale. Cea mai scurtă distanță P—P este de 3, 5 Å.

Difosfura de titan, TiP_2, ca și ZrP_2 și HfP_2 sînt ortorombice, tip $ZrAs_2$. Atomii de fosfor formează lanțuri în zig-zag, în direcția axei *b*, cu distanța interatomică 2,6 Å, foarte aproape de distanța unei legături simple. Distanța cea mai scurtă a atomilor de fosfor, neimplicați în lanțuri, este în medie 2,75 Å. Distanța medie a titanului față de cei 6 atomi de fosfor vecini, este de 2,5 Å. Prismele trigonale ale atomilor de fosfor, care se află la o distanță mai mult de 3,3 Å, sînt puternic distorsionate.

13.1.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Carburi. Studiile cu privire la sistemul Ti—C, au condus la concluzia că există numai două faze și anume faza metalică hexagonală α—Ti, care poate conține carbonul sub forma unei soluții solide interstițiale $TiC_{0,08}$, și faza cubică TiC cu o structură NaCl, de tip B_1, cu un domeniu de omogenitate foarte larg (de la $TiC_{0,28}$—$TiC_{1,0}$). Această combinație TiC reprezintă limita superioară a fazelor. În cazul preparatelor cu compoziiția brută $TiC_{1,5}$ și $TiC_{2,0}$ nu mai apare nici o schimbare a parametrilor rețelii, și de aceea, acestea reprezintă un amestec de TiC și cărbune, după cum se observă și după culoarea lor neagră, în comparație cu cea cenușie a compusului TiC.

Carbura TiC se prepară din elemente, prin încălzirea la 1600°—1900°, în vid, a titanului 99,9% (sub formă de șpan sau pulbere) cu negru de fum (din acetilenă), degazat la 2000°.

Se mai poate obține din TiO_2 și negru de fum prin încălzire, timp de o oră, la 2300° în cuptor Tammann, în atmosferă de hidrogen sau din reacția

dintre vaporii de $TiCl_4$, CO(sau hidrocarburi) și H_2 pe un filament subțire de wolfram, adus la incandescență. După îndepărtarea cărbunelui rămas, precum și a altor impurități se obține TiC pură.

Produse cu compoziția $TiC_{<1,0}$ pot fi obținute fie direct din elemente, fie din TiC și Ti.

Determinările roentgenografice au arătat o creștere a constantelor rețelii fazei metalice hexagonale α—Ti, pe măsură ce crește conținutul de C, pînă la compoziția aproximativă de $TiC_{0,08}$, pentru ca apoi ele să nu mai varieze.

În ce privește faza cubică, TiC, valoarea lui *a* rămîne constantă (~ 4,313 Å) pînă la compoziția $TiC_{0,7}$, cînd scade considerabil (4,26) pînă cînd se atinge faza limită cu compoziția $TiC_{0,28}$.

În ce privește densitatea carburii TiC, se constată o bună coincidență între valorile determinate experimental (picnometric) și cele calculate roentgenografic.

Carbura de titan cristalină, de culoare cenușie-neagră, cu luciu metalic, este foarte dură (> 9 în scară Mohs) și se topește la 3137°. Este stabilă la aer pînă la 800°; în armosferă de oxigen arde la 1200°. Rezistentă la acțiunea acidului clorhidric, este atacată de HF diluat și de apa regală.

Datorită formării carburii de titan, prin introducerea unor cantități mici de titan în oțelurile speciale, acestea devin mai refractare și mai rezistente la uzura prin frecare.

Soluțiile solide de TiC și WC stau la baza unor aliaje supradure pentru metaloceramică, cu o rezistență mare la tăierea oțelurilor.

Siliciuri. În literatură sînt indicați compușii: Ti_3Si, Ti_5Si_3, TiSi și TiS_2. Despre primii trei există puține date asupra preparării, dar sînt descrise structurile lor.

Astfel, Ti_3Si are o structură tip Ti_3P (V. p. 750). Siliciura Ti_5Si_3 are o structură tetragonală tip W_5Si_3, care conține atomii de Si în două configurații: un atom de siliciu se află într-o antiprismă patratică, formată din 8 atomi metalici, iar ceilalți într-un strat cu atomi metalici formînd o rețea de triunghiuri, patrate și hexagoane. Golurile mari formate de hexagoanele, care se află deasupra, conțin atomi metalici. În straturi siliciul este coordinat la 10 atomi metalici și doi atomi de siliciu.

Monosiliciura, TiSi, (ca și cele de zirconiu și hafniu) este ortorombică cu o structură tip FeB, siliciul avînd o înconjurare trigonal prismatică. Distanțele Si—Si (2,17 Å) indică formarea de lanțuri în zig-zag.

Disiliciura, $TiSi_2$, se poate prepara din elemente prin topire în creuzet (din *masă Pytagora*) în atmosferă de argon, din Ti, $SiCl_4$ și H_2 la 1100°—1500°, sau pe cale electrochimică, prin electroliza la 950° a unei topituri de fluorosilicat de potasiu și TiO_2(1/10).

Din determinările de raze X, prin diferite metode s-a ajuns la concluzia că siliciura TiS_2 are o rețea ortorombică C 49 (tip $TiSi_2$).

În ce privește duritatea și punctul de topire, datele din literatură sînt contradictorii. Este o substanță albă-cenușie, cu luciu metalic, stabilă, care se oxidează greu chiar în curent de oxigen. Este atacată numai de HF și de KOH la cald.

13.1.5.6. COMPUŞI CU BORUL

În sistemul Ti—B s-au studiat roentgenografic probe a căror compoziţie a variat dela Ti la TiB_3. Aceasta au fost preparate prin sinterizarea la 1800°—2000° în vid înalt (în nacele din oxid de beriliu sinterizat) a unor amestecuri de Ti (99,9%) sub forma de şpan şi bor pulverizat (obţinut în stare pură după *procedeul Van Arkel—De Boer*).

Cercetările au arătat existenţa a trei compuşi, Ti_2B, TiB şi TiB_2. Monobromura are o structură tip FeB, în care atomii de bor formează lanţuri în zig-zag aflîndu-se în prizmele trigonale ale căror vîrfuri sînt ocupate de atomii metalici (v. fig. 11.36 la Bor). Diborura cristalizează hexagonal, cu o structură tip AlB_2 şi este izomorfă cu ZrB_2, VB_2, TaB_2. Structurile acestor diboruri constau din straturi alternative (de-alungul axei *c*) hexagonale de atomi metalici aranjaţi compact şi straturi independente de atomi de bor (aceştia aflîndu-se în interstiţii). Borurile de titan sînt substanţe dure.

Se mai cunosc boruri de tipul Ti_2MB_2 (în care M = Cr, Fe, Ni), cu structură tip U_3Bi_2, cu atomii de bor formînd perechi.

13.1.5.7. COMPUŞI CU HALOGENII

Se cunosc halogenuri de tipurile TiX_2 (X = Cl, Br, I), TiX_3 (X = F, Cl, Br, I) şi TiX_4 (X = F, Cl, Br, I) dintre care cele mai stabile sînt cele în stare de oxidare IV.

Compuşii cu fluorul sînt:

Trifluorura de titan, TiF_3, se obţine prin acţiunea acidului fluorhidric asupra triclorurii la 700°.

$$TiCl_3 + 3HF \xrightarrow{t°} TiF_3 + 3HCl$$

Se mai formează prin reducerea TiF_4 cu cupru la cald. Este o substanţă solidă, de culoare albastră-violetă.

Tetrafluorura de titan, TiF_4 se prepară, după metoda lui *O. Ruff*, prin picurarea tetraclorurii de titan în HF anhidru lichid, puternic răcit, reacţia avînd loc cu degajare violentă de HCl şi distilarea amestecului în absenţă de umiditate. TiF_4 se depune sub forma unei pulbere albe.

Se mai poate obţine prin trecerea unui curent de HF gazos, prin $TiCl_4$ la 100°—120°, pînă cînd nu se mai degajă HCl.

Tetrafluorura este foarte higroscopică şi se dizolvă în apă, iar la concentrare rămîne un hidrat $TiF_4 \cdot 2\,H_2O$. La cald, metalele ca Na, Mg, Ca, Fe, Al, reduc tetrafluorura de titan, la Ti în timp ce cuprul o reduce numai pînă la TiF_3.

Structura TiF_4 nu este cunoscută.

Compuşii cu clorul. În funcţie de temperatură şi presiune, cele trei cloruri $TiCl_2$, $TiCl_3$ şi $TiCl_4$, trec una în cealaltă, după reacţiile:

$$2TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_2 + TiCl_4 \quad (1)$$

$$2TiCl_2 \rightleftharpoons Ti + TiCl_4 \quad (2)$$

În timp ce la 425° în vid (< 1 mm Hg) $TiCl_3$ sublimă nedescompusă, la 450° începe descompunerea după reacția (1). La 475°, în vid, are loc descompunerea după reacția (2).

Diclorura de titan, $TiCl_2$. Metoda bazată pe disproporționarea triclorurii conform reacției (1) anterioare, nu conduce la un compus pur, din cauza descompunerii diclorurii după reacția (2).

Singura metodă care conduce la diclorură pură se bazează pe reacția la cald între $TiCl_4$ și Ti metalic, în anumite condiții de lucru (*Klemm* și *Grimm*, 1942). Produsul este păstrat în fiole, în atmosferă de argon.

Pe baza determinărilor roentgenografice, s-a ajuns la concluzia că $TiCl_2$ are o structură tip CdI_2 (*Baenzinger* și *Rundle*, 1948). În ce privește susceptibilitatea magnetică, abaterea valorilor dela un magnetism ionic pur, a fost atribuită legăturilor atomice dintre ionii metalici.

Diclorura descompune apa cu degajare de hidrogen; totuși, după unii autori, prin păstrarea unei soluții de $TiCl_2$ la 0°, în absența aerului, se poate constata că după 2—5 ore mai există 6% din titan sub formă de $TiCl_2$.

Triclorura de titan, $TiCl_3$, se prepară prin reducerea tetraclorurii de titan cu hidrogen la cald și anume se trec vaporii de $TiCl_4$ și hidrogen în exces, printr-un tub încălzit la 800° și se răcesc brusc gazele calde (se poate folosi sistemul de tuburi concentrice *cald-rece* a lui *Saint-Claire Deville*, cel exterior fiind încălzit, iar cel interior răcit și pe care se separă $TiCl_3$ solidă).

Triclorura de titan se mai poate obține prin reducerea tetraclorurii cu titan la 600°, cu pulbere de Al sau Sb fin divizat, în tub închis la 200°, respectiv 240°. Produsul se purifică prin spălare cu CCl_4, (pentru $TiCl_4$) și apoi cu eter (pentru îndepărtarea $SbCl_3$) în atmosferă protectoare de CO_2. Prin aceste metode se obține modificația α violetă.

Prin reducerea tetraclorurii cu alchilialuminiu în solvenți inerți se obține modificația β brună; prin încălzire la 250°—300°, aceasta trece în modificația α.

Modificația α are o rețea stratificată, care conține grupe $TiCl_6$, pe cînd modificația β este fibroasă, fiind formată din lanțuri simple de octaedri $TiCl_6$ cu muchii comune.

Modificația α se dizolvă în apă cu o culoare roșie-violetă, dar prin șederea la aer se decolorează treptat din cauza oxidării și final se separă $TiO_2 \cdot xH_2O$.

Dacă o soluție de $TiCl_4$ în HCl 30% este redusă electrolitic și apoi, sub răcire puternică, se trece un curent gazos de HCl uscat, atunci precipită hexahidratul $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ sau $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, de culoare violetă. În soluții diluate de $HClO_4$, H_2SO_4, sau HCl, există specia $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. În soluții de HCl mai concentrate specia predominantă este $(TiCl(H_2O)_5]^{2+}$, dar prin cristalizare se obține trans- $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$.

Tetraclorura de titan, $TiCl_4$, se prepară prin acțiunea clorului asupra unui amestec de TiO_2 și cărbune încălzit, sau industrial, prin clorurare la cald a concentratelor de rutil, sau a zgurelor bogate în titan, în prezență de cărbune și purificare ulterioară prin distilare fracționată sau filtrare, în prezență de diferite substanțe.

În stare pură, tetraclorura de titan este un lichid incolor cu miros înțepător, care fierbe la 136° și se solidifică la —23°. Este o substanță diamag-

netică, cu molecula tetraedrică (în concordanță cu determinările de difracție de electroni, cu lipsa unui moment de dipol și cu spectrul său Raman).

La aer umed fumegă puternic și este practic complect hidrolizată de apă. În prezență de o cantitate insuficientă de apă, are loc o hidroliză parțială, rezultînd oxocloruri.

Fiind un acid Lewis puternic, tetraclorura de titan formează compuși de adiție cu alcooli, eteri și esteri. De asemenea, formează aducți cu tiocompuși precum și cu amine (trimetilamină, difenilamină, piridină, chinolină, piperidină etc.) și fosfine.

Compuși cu bromul. Ca și în cazul clorurilor, au loc reacții între bromuri:

$$2TiBr_3 \rightleftharpoons TiBr_2 + TiBr_4 \quad (1)$$

$$2TiBr_2 \rightleftharpoons Ti + TiBr_4 \quad (2)$$

Tribromura se descompune în vid înalt la 400° (1), în timp ce reacția inversă are loc la trecerea vaporilor de $TiBr_4$ peste $TiBr_2$, la 280°—380°, în atmosferă de hidrogen.

Dibromura de titan, $TiBr_2$, se prepară prin încălzirea, în tub închis, (după ce s-a făcut vid) a titanului (sub formă de șpan) cu brom, în cantități calculate. Dibromura este o pulbere neagră, cu proprietăți puternic reducătoare. La aer se aprinde, iar în apă se dizolvă cu degajare de hidrogen.

Tribromura de titan, $TiBr_3$, se obține prin aceleași procedee ca și triclorura.

După *Young* și *Schumb*, tribromura există în două modificații cristaline, una sub formă de lamele hexagonale și alta aciculară. Ambele se dizolvă în apă (prima ceva mai greu) cu o culoare violetă.

Ca și $TiCl_3$, este paramagnetică; la temperaturi scoborîte prezintă antiferomagnetism.

Prin reducerea electrolitică a unei soluții de $TiBr_2$ în HBr 34% (folosind electrolizi de cărbune și o diafragmă pentru separarea lor) și trecerea unui curent de HBr gazos prin lichidul catodic răcit, se separă hexahidratul $TiBr_3 \cdot 6H_2O$, sub formă de cristale roșii-violete. Este mai instabil decît $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ și la aer devine delicvescent, trecînd într-un lichid brun, care fumegă la aer. Este solubil în alcool metilic, etilic și acetonă, dar insolubil în benzen.

Tetrabromura de titan, $TiBr_4$, se poate obține prin următoarele metode:

— prin bromurarea titanului sau a unui amestec de TiO_2 și cărbune, încălzit și distilarea produsului, după ce excesul de brom a fost îndepărtat cu un curent de CO_2;

— prin reacția între acidul bromhidric lichid, răcit la —50° și tetraclorura de titan. Produsul brut este purificat prin distilare și supus unor cristalizări fracționate.

Tetrabromura pură se prezintă sub forma unor cristale octaedrice transparente, de culoarea chihlimbarului.

Determinările roentgenografice pe cristale, obținute din soluții de CS_2, în exsicator de vid, au condus la o structură cubică-compactă de tipul SnI_4, cu o constantă reticulară de $11,250 \pm 0,004$ Å.

Determinările de difracție de electroni a vaporilor de $TiBr_4$ au arătat că molecula este tetraedrică și că $Ti—Br = 2.31 \pm 0,02$ Å.

Tetrabromura de titan se topește la 38,5° și fierbe la 230°. Este foarte solubilă în alcool absolut, mai puțin în eter, cloroform și tetraclorură de carbon. Se dizolvă ușor în soluții de HBr și HCl *conc.* Este descompusă de apă, H_2SO_4 conc., HNO_4 *conc.* și de hidroxizi, cu separare de $TiO_2 \cdot xH_2O$.

Tetrabromura de titan dă produși de adiție cu NH_3, H_2S, SO_2, PH_3, PBr_3, HCN, BrCN, eter etilic, hexametilentetramină.

Compușii cu iodul. Ca și în cazul clorurilor și bromurilor există și în cazul iodurilor, aceleași reacții reversibile:

$$2TiI_2 \rightleftharpoons Ti + TiI_4 \quad (1)$$

$$2TiI_3 \rightleftharpoons TiI_2 + TiI_4 \quad (2)$$

Plecînd dela titan și iod, folosind o instalație specială din sticlă, *J.D. Fast* (1939) obține un amestec de TiI_2, TiI_3, TiI_4, care servește apoi ca materie primă pentru obținerea celor trei ioduri în stare pură.

Diiodura de titan, TiI_2, se poate obține după procedeul lui Fast, din amestecul celor trei ioduri, în funcție de temperatură:

— prin încălzirea, în tub închis, a titanului cu iod;

— prin reducerea tetraiodurii cu titan metalic la cald (după reacția 1);

— prin reducerea tetraiodurii cu argint sau vapori de mercur în curent de hidrogen;

— prin disproporționarea triiodurii, după reacția (2) și îndepărtarea tetraiodurii.

Diiodura se prezintă sub formă de lamele negre strălucitoare. După unii autori (*Klemm* și *Grimm*, 1942) pe baza determinărilor roentgenografice și magnetochimice pare să fie o substanță dimorfă. Una din modificații, TiI_2(II) are o structură tip CdI_2.

Diiodura este foarte higroscopică și se descompune repede la aer. La cald este redusă de hidrogen la titan, în timp ce oxigenul o descompune, rezultînd iod și dioxid de titan. Cu apa reacționează energic, cu degajare de hidrogen, rezultînd o soluție de culoare purpurie (Ti^{III}).

Triiodura de titan, TiJ_3, se obține din amestecul celor trei ioduri, după procedeul lui Fast, pe baza reacției: $TiI_2 + TiI_4 = 2\,TiI_3$ (2), în funcție de temperatură și tensiunea de vapori a di- și tetraiodurii.

Triiodura se prezintă sub formă de cristale aciculare, violet-negre cu luciu metalic. Pe baza determinărilor de susceptibilitate magnetică se conclude că în cazul triiodurii legăturile atomice sînt deosebit de puternice.

Dacă într-o soluție de $TiO_2 \cdot nH_2O$ (proaspăt precipitat la rece) în HJ *conc.*, redusă electrolitic și concentrată în vid, se trece un curent de HJ gazos, atunci se separă hexahidratul, $TiI_3 \cdot 6H_2O$, sub formă de cristale violete. Este foarte instabil și se descompune repede, chiar dacă este păstrat în exicator, pe var sodat. La aer devine delicvescent, trecînd într-un lichid brun, care fumegă tare la aer.

Tetraiodura de titan, TiI_4, se poate obține din amestecul celor trei ioduri (obținut prin *metoda lui Fast*, v. la TiI_2 și TiI_3) printr-o încălzire potrivită în vid, sau din reacția între $TiCl_4$ și HJ lichid, răcit la −50°C, în condițiile descrise la tetrabromura de titan.

O altă metodă (*Blocher* şi *Campbell*, 1947) se bazează pe reacția directă dintre titan brut (98%) (spălat cu HF diluat, apă, alcool și uscat în vid) și iod (resublimat și uscat), într-o aparatură specială din sticlă cînd, după purificare prin distilare, se obține tetraiodura pură.

Prin răcirea topiturii de tetraiodură se formează cristale octaedrice de culoare brună-aurie, care au o structură cubică de tip SnI_4 ($a = 12{,}002 \pm \pm 0{,}001$ Å). Tetraiodura se topește la 150°, dînd un lichid galben-brun; din curba tensiunii de vapori, $P_f = 377{,}2° \pm 0{,}2°$. Tetraiodura fumegă puternic la aer; se dizolvă în apă ușor, dar este descompusă.

13.1.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Se cunosc puțin compuși cu oxoanioni. Un compus interesant este azotatul anhidru, $Ti(NO_3)_4$, care se obține prin acțiunea pentaoxidului de azot asupra tetraclorurii de titan.

Se purifică prin sublimare în vid. Se prezintă sub forma unei pulberi cristaline galbene dechis, stabilă la temperatura camerii, în vid sau în tub închis.

Tetraazotatul de titan este foarte puțin solubil în CCl_4 (0,1 m).

Reacționează cu substanțele organice energic, adeseori cu aprindere sau explozie.

Structura octacoordinată a acestui compus este arătată alăturat, fiind un caz special a unei aranjări dodecaedrice (fig. 13.4).

Fiecare grupă NO_3 este bidentată și ele sînt astfel aranjate încît atomii de azot formează un tetraedru puțin distorsionat.

Sulfatul Ti (III), în stare anhidră, $Ti_2(SO_4)_3$ se prepară prin evaporarea unei soluții, obținute prin dizolvarea compusului $3Ti(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$ în H_2SO_4 *dil.* și încălzirea, în continuare la 190°—220° a precipitatului violet, care se separă între timp din soluție și care final devine verde. După filtrare

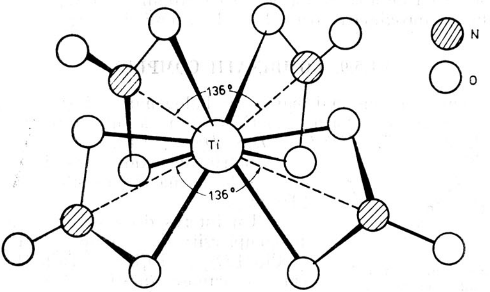


Fig. 13.4. Structura tetraazotatului de titan, $Ti(NO_3)_4$.

și spălarea cu H_2SO_4 *conc.* acid acetic glacial, metanol și eter, în mediu de CO_2, precipitatul este uscat la 140° în atmosferă de azot.

Această substanță este o pulbere verde cristalină, insolubilă în apă, alcool și eter; se dizolvă în HCl și H_2SO_4 dil. cu o culoare violetă. Prin încălzire la aer, se descompune trecînd în TiO_2, cu degajare de SO_2 și SO_3.

Sulfatul acid, $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$, se obține prin reducerea electrolitică a unei soluții de $TiO_2 \cdot xH_2O$ în H_2SO_4 *conc.* (folosind diafragmă și catod de plumb amalgamat) sub forma unui precipitat cristalin violet. După filtrare, prin asbest, excesul de H_2SO_4 este îndepărtat cu acid acetic glacial și apoi este spălat cu eter. Se dizolvă în apă cu o culoare violetă, dar este insolubil în acid acetic glacial, alcool și eter. Încălzit în aer pierde mai întîi apă și apoi H_2SO_4, cînd culoarea trece în verde. La temperatură mai ridicată se degajă SO_2 și rezultă TiO_2.

Sulfatul de Ti (IV), $Ti(SO_4)_2$, rezultă din reacția între $TiCl_4$ și SO_3 în mediu de SO_2Cl_2:

$$TiCl_4 + 6SO_3 \longrightarrow Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

La început se separă un precipitat galben (probabil un compus de adiție), care prin refluxare la cald, devine alb. După răcire este filtrat, spălat cu SO_2Cl_2 și apoi la vid se îndepărtează cantitatea cea mai mare de SO_2Cl_2; în continuare se trece un curent de azot (uscat pe P_2O_5).

În literatură mai sînt menționanți și trei hidrați $Ti(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$; $Ti(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ și $Ti(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ care se obțin pe căi diferite. Se cunosc și sulfații $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ și $TiOSO_4 \cdot H_2O$, numiți impropriu sulfați de titanil.

Astfel, primul compus se obține prin încălzirea la 100° a unei soluții de TiO_2 în H_2SO_4 60%, în raportul H_2SO_4: TiO_2 = 3—4, sub forma unor cristale fine aciculare.

Cel de al doilea, monohidratul, se obține prin încălzirea la 90°—130° a unei soluții de TiO_2 în H_2SO_4, în raportul SO_3: TiO_2 = 10: 1.

Studiul roentgenografic al compusului $TiOSO_4 \cdot H_2O$ a condus la rezultatul că nu există ioni TiO^{2+}, ci catene polimere $(TiO)_n^{2n+}$ (fig. 13.5), care se leagă în cristal prin grupe SO_4, fiecare dintre ele fiind în contact cu trei atomi metalici. Molecula de apă este asociată cu atomii de titan, astfel că aceștia sînt coordinați aproximativ octaedric, de atomii de oxigen.

13.1.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

După cum s-a spus mai înainte (v. halogenuri) tri- și tetrahalogenurile de titan au tendința de a forma aducți cu o serie de substanțe cu atomi donori O, S, N, P, As (*C.E. Michelson, D.S. Dyer*, 1970).

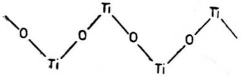


Fig. 13.5. Structura monohidratului oxosulfatului de titan, $TiOSO_4 \cdot H_2O$.

Stările de oxidare I- și O sînt stabilizate sub forma compușilor [Ti bipy$_3$]$^-$ și [Tibipy$_3$].

Un interes deosebit îl prezintă halogeno-complecșii: de exemplu $[TiF_6]^{2-}$ $[TiF_6]^{3-}$ $[TiCl_5(H_2O)]^-$, $[TiCl_6]^{2-}$, $[TiCl_5(H_2O)]^{2-}$ de la care se cunosc diferite săruri (cu NH_4^+ și metale alcaline).

Pe formarea unora dintre acești halogenocomplecși se explică dizolvarea titanului în HF, în prezență de fluoruri și de ce tetraclorura de titan nu hidrolizează în prezența de HCl conc.

Se cunosc și complecși cu acetilacetonă, ca de ex.: Ti $(acac)_2Cl_2$, $Ti(acac)_3$ sau cu benzoilacetonă (D.W. Thompson și col. 1970).

Deasemenea, se cunosc și complecși -π, de tipul $(\pi - C_5H_5)_2TiCl_2$, $(\pi - C_5H_5)_2Ti$, care se obțin din reacția între $TiCl_4$, respectiv $TiCl_2$ și C_5H_5Na în mediu de tetrahidrofuran (THF).

Primul compus, care se prezintă sub formă de cristale roșii și care are o structură tetraedrică distorsionată, se comportă ca un catalizator omogen, pentru polimerizarea alchenelor în prezență de compuși aluminiuorganici (aluminiualchili).

13.2. ZIRCONIUL

13.2.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Numele acestui metal vine de la mineralul Zircon ($ZrSiO_4$), din limba persană, *ţar gren*, datorită „culorii ca aurul". Analizînd un zircon de proveniență din Ceylon *(Jargon de Ceylan)*, *Klaproth* a obținut în 1789, dioxidul de zirconiu.

În stare impură (cu oxid și azotură) metalul a fost obținut pentru prima dată de *Berzelius*, în anul 1824, prin reducerea $K_2[ZrF_6]$ cu potasiu. Zirconiul nu este un metal rar (al 21-lea cu 0,022%), fiind mai răspîndit, în scoarța pămîntului decît zincul, cuprul sau plumbul, dar este dispersat. Are un caracter pronunțat litofil și se găsește numai ca Zr(IV), în minerale sub formă de combinații oxidice, titanați, niobați, tantalați și silicați.

Zirconiul conținut în magmele granitice, predomină ca zircon, printre produsele cristalizării primare; în timpul cristalizării principale o mică parte a fost înglobată în fedspați, mice, piroxeni și amfiboli, însă cea mai mare parte a trecut în topitura reziduală și se găsește în pegmatite ca zircon și zirconatosilicați.

Cele mai răspîndite minerale sînt *zirconul*, $ZrSiO_4$ și *baddeleyta*, ZrO_2, precum și unii silicați complecși cu *eudialita* și *eucolita*. *Hiacintul* roșu brun și *jargonul galben deschis* sînt varietăți de zircon, folosite ca pietre prețioase.

În natură, combinațiile zirconului sînt însoțite de acele ale hafniului. Se mai găsesc deasemenea și Th, U, Y și lantanide.

Cele mai importante zăcăminte de zircon, nisipurile marine și aluviunile metalifere, conțin pe lîngă steril și magnetită, ilmenită, rutil, monazită, cromit etc.

13.2.2. METODE DE OBȚINERE

Prelucrarea metalurgică a concentratelor de zirconiu. În general se obțin două sorturi de zirconiu metalic și anume zirconiu tehnic (care conține 1—3% Hf) și zirconiu pentru reactoare nucleare.

Pentru extragerea zirconiului, se folosesc concentrate de zircon, de baddeleytă, precum și produse secundare (care conțin zircon) de la prelucrarea ilmenitei și rutilului, în vederea obținerii albului de titan.

Pentru obținerea acestor concentrate, prin îndepărtarea mineralelor însoțitoare, se folosește combinarea mai multor procedee, în special gravimetrice, electrostatice, electromagnetice și chiar flotația.

Dezagregarea acestor concentrate se poate face cu acizi (HF, H_2SO_4, HCl), cu fluoruri acide (KHF_2, NH_4HF_2), cu fluorosilicați, prin topire alcalină (NaOH, Na_2CO_3), prin sinterizare cu CaO sau $CaCO_3$ sau prin reducere cu cărbune în cuptor cu arc electric (obținerea carburii de Zr) și prin clorurarea directă a concentratului, în prezență de cărbune.

Dezagregarea cu acizi este folosită în special pentru concentrate de minereuri oxidice sau ai unor silicați (malakon, eudialită) dar nu pentru zircon, care nu este atacat. În schimb, dezagregarea cu fluorură acidă de potasiu (KHF_2) este o metodă clasică pentru concentratul de zircon, cînd se obține K_2ZrF_6 solubil în apă la cald, spre deosebire de fluorosilicați și deci permite separarea.

Prin sinterizarea concentratului de zircon cu fluorosilicat de potasiu și clorură de potasiu, într-un cuptor tubular rotativ la 700° și leșierea ulterioară a produsului de sinterizare, cu o soluție de HCl 1% la 85°, cristalizează, la răcire fluorozirconatul și fluorohafniatul de potasiu, separarea făcîndu-se prin cristalizare fracționată.

Prin topirea concentratului de zircon cu hidroxid de sodiu la 800°, sau cu carbonat de sodiu la 1300°—1400°, în autoclave, zirconiul trece în zirconat de sodiu insolubil, care prin hidroliză directă (sau după ce a fost trecut în $ZrOCl_2$) se transformă în $ZrO_2 \cdot x\,H_2O$, care apoi se calcinează la ZrO_2.

În alt procedeu, concentratul de zircon, fin măcinat, este amestecat cu CaO sau $CaCO_3$ și încălzit la 1100° în cuptor tubular rotativ, cînd se transformă într-un amestec de zirconat de calciu și silicat de calciu. Se poate adăuga CaF_2 sau $CaCl_2$ pentru înlesnirea sinterizării. Produsele rezultate sînt tratate cu HCl sau cu H_2SO_4 (în acest caz, calciul se separă ca $CaSO_4$), obținîndu-se compușii respectivi de zirconiu. Prin tratarea acestora cu hidroxid de amoniu și calcinarea acvatului $ZrO_2 \cdot xH_2O$ rezultat, se obține ZrO_2.

Dezagregarea concentratelor de zircon: a) prin încălzire cu cărbune în cuptor cu arc electric și prelucrarea ulterioară a produsului obținut; b) prin clorurare directă în prezență de cărbune, reprezintă procedee care conduc la tetraclorura de zirconiu, produs de bază pentru obținerea zirconiului prin *procedeul Kroll*.

În primul caz, la temperatura de 1900°—2000° rezultă ZrC și ceva SiC, deoarece cantitatea cea mai mare de silice din minereu (90—95%) se volatilizează ca SiO. (Produsul final este format din ZrC și SiC). În cazul cînd se trece un curent de aer prin cuptor, atunci se obține un amestec de carbură

și azotură de zirconiu, cu următoarea compoziție: 82—84% Zr, 3—5% C, 8—10% N_2, 1,5—2,5% Ti, 0,3—0,5% și 0,5—1,5 SiO_2.

Prin clorurarea amestecului de carbură și azotură de zirconiu, la 350°—400° în recipiente de oțel, răcite cu apă, rezultă tetraclorură de zirconiu. Prin condensarea acesteia la 150°, în recipient de Ni, se evită separarea tetraclorurii de siliciu și a tetraclorurii de titan. O purificare ulterioară se face prin sublimare la 500°, în curent de hidrogen, cînd are loc reducerea clorurii de Fe (III), la $FeCl_2$, greu volatilă.

În felul acesta, conținutul în fier al produsului este scoborît de la 0,5 la 0,05%.

Clorura de zirconiu brută este încălzită la 150°—200°, într-un reactor (asemănător aceluia în care are loc reducerea cu Mg la zirconiu metalic), pentru a îndepărta urmele de $SiCl_4$ și HCl format datorită umidității.

După umplerea acestuia cu hidrogen, se încălzește la 400° partea inferioară a recipientului, în care se află clorura brută; aceasta se volatilizează la 331° și prin condensare, la 200°, pe refrigerentul tubular, în spirală (de la partea superioară a recipientului) răcit cu apă sau aer, se separă tetraclorura de zirconiu în formă compactă. Celălalt procedeu, care se bazează pe clorurarea directă a concentratelor de zircon sau de baddeleyită, în prezență cărbunelui, prezintă unele inconveniente în comparație cu procedeul descris anterior.

În primul rînd este necesară o temperatură mult mai ridicată (800°—1000° în cazul zirconului și 1100° în cazul baddeleyitei), deoarece reacțiile sînt mai puțin exoterme, decît în cazul clorurării carburii și azoturii. În al doilea rînd, în clorurarea directă, se formează simultan și tetraclorură de siliciu (în procedeul anterior 90—95% din SiO_2 era îndepărtat ca SiO), care duce la un consum suplimentar de clor, iar în prezența umidității, din cauza hidrolizei, rezultă $SiO_2 \cdot x\,H_2O$, care se depune în camera și în conductele instalației de condensare.

În cazul concentratului de baddeleyită (sau chiar a baddeleyitei) se poate folosi pentru clorurare și un amestec în părți egale, de CO și Cl_2, la 500°—600°.

Tetraclorura de zirconiu, purificată prin procedeul descris mai înainte, nu mai conține ca impuritate decît numai hafniu (care este prezent în toate minereurile de zirconiu), care rămîne alături de zirconiu, atît în cazul carburării cît și al clorurării. Întrucît rezistența la coroziune, cît și proprietățile mecanice ale zirconiului nu sînt influențate de cantități mici de hafniu, nu este necesară separarea de hafniu pentru majoritatea întrebuințărilor și de aceea se poate folosi zirconiul metalic tehnic obținut prin reducerea tetraclorurii (cu Hf) cu magneziu, fără a fi supus vre-unui tratament.

Diferitele impurități (Ti, Al, Fe, Si, Cu, Ni etc.) conținute în minereurile de zirconiu, pot să fie îndepărtate prin cristalizarea unor săruri de zirconiu ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, fluorozirconați), prin precipitarea unor săruri (fosfat, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, sulfat bazic), prin distilarea fracționată a combinațiilor moleculare $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$, prin sublimarea tetrafluorurii sau descompunerea termică a clorozirconaților alcalini.

Separarea ziconuilui de hafniu. Dacă însă zirconiul urmează să fie folosit în tehnica nucleară pentru reactori, atunci trebuie să nu mai conțină hafniu (deoarece secțiunea eficace de absorbție a hafniului pentru neutroni termici este de 115 barn, față de 0,18 barn pentru Zr.)

Separarea zirconiului de hafniu a constituit una din problemele dificile ale chimiei analitice. Metodele mai vechi, care se bazau pe diferențele de solubilitate ale sărurilor de Zr și Hf, foloseau cristalizarea fracționată a unor compuși (hexafluorocompuși, oxocloruri, sulfați dubli, oxalați complecși), precipitarea fracționată a unor combinații (fosfați, hidroxizi) sau descompunerea fracționată a complecșilor sulfurici, fluorofosforici sau a acelora cu acizi oxalic, tartric. În general însă aceste metode erau foarte laborioase iar rezultatele nu totdeauna satisfăcătoare.

O metodă mai nouă se bazează pe distilarea fracționată a compușilor de tipul $2\,MCl_4 \cdot PCl_5$ și în special $3\,MCl_4 \cdot 2\,POCl_3$, temperatura de fierbere a compusului de Hf fiind cu 5° mai joasă.

Astfel, prin distilarea (într-un aparat complect din sticlă) unui produs cu 3% Hf, se obține după a doua distilare un produs cu $1{,}10^{-4}$ Hf.

În prezent se folosesc metode mai rapide și mult mai eficace, ca extracția cu solvenți organici (eter, metil-izobutil-cetonă), a tiocianaților, extracția cu β-dicetone (tenoiltrifluoracetone și trifluoracetilacetone) a chelaților respectivi și cu tributilfosfat, a compușilor de adiție (cu acesta), a azotaților celor două metale, precum și prin schimb ionic, folosind atît rășini anionice (Dovex 2 și Amberlit I RA-400, iar ca eluant soluții concentrate sau diluate) cît și rășini cationice (Dovex 50 și ca eluant $HCl \cdot 6\,M$).

Metode de obținere a metalului. În vederea obținerii zirconiului metalic au fost încercate majoritatea reacțiilor, care conduc la zirconiu. Dificultățile principale, în cazul preparării metalului în stare pură, se datorează afinității mari pentru oxigen și proprietății de a absorbi cantități mari de oxigen și azot (formînd soluții solide), care nu pot fi eliminate nici la topire.

Zirconiul cu un conținut mic de oxigen și azot, este casant. De aceea trebuie luate măsuri de precauție, cu totul deosebite, pentru a obține metalul ductil. Prin majoritatea procedeelor, zirconiul se obține sub formă de pulberi sau de masă spongioasă (burete de zirconiu); prelucrarea în vederea obținerii metalului compact este foarte dificilă din cauza temperaturii de topire ridicate și a capacității mari de reacție a zirconiului la temperatură ridicată.

Reducerea dioxidului de zirconiu cu cărbune, carbură de zirconiu, sau cu metale ca Na sau Al nu este recomandabilă pentru că nu se obține metalul pur și nu se pretează nici la obținerea Zr pur prin *procedeul Van Arkel și De Boer*. Prin reducerea dioxidului cu un amestec de Mg și Na, la cald, în cantități egale, sau cu Ca și Na la cald, în vid, se obțin produse (pulbere de zirconiu), care pot fi folosite la obținerea metalului, în stare pură, prin procedeul Van Arkel și De Boer. S-a folosit și reducerea cu CaH_2 în anumite condiții.

Reducerea hexafluorozirconatului de potasiu cu potasiu sau sodiu metalic, sau mai bine a produsului $Na_5Zr_2F_{13}$ $(Na_2ZrF_6 \cdot Na_3ZrF_7)$ cu sodiu (fiindcă se evită formarea unor aliaje Na—K, care se aprind ușor), conduc la pulbere de zirconiu, care poate fi folosită pentru *procedeul Van Arkel, De Boer*.

Procedeele tehnice cele mai importante pentru obținerea zirconiului ductil, sînt acelea care se bazează pe reducerea dioxidului de zirconiu cu calciu în prezență de $CaCl_2$ (procedeul *Westinghouse*), pe reducerea tetraclorurii de zirconiu cu magneziu *(procedeul Kroll)* și pe descompunerea termică a tetraiodurii de zirconiu *(procedeul Van Arkel, De Boer)*.

Practic, producția zirconiului ductil, pe scară industrială, se efectuează aproape complect prin procedeul Kroll, căruia i s-a adus cu timpul unele îmbunătățiri. Acesta prezintă trei etape și anume: 1) Purificarea tetraclorurii de zirconiu brute obținute prin clorurarea carburii (așa cum s-a descris mai înainte. v. pag. 761) 2) reducerea la cald a vaporilor de tetraclorură, cu magneziu topit, în atmosferă inertă (He sau Ar), într-un reactor din oțel inoxidabil și 3) distilarea în vid a magneziului și clorurii de magneziu la aproximativ 900°C, cînd rămîne buretele de zirconiu.

Ulterior, s-a arătat că cele două etape, purificarea și reducerea, pot fi făcute combinat în acelaș reactor, ceea ce conduce la o reducere considerabilă a timpului de lucru și a aparaturii necesare.

S-a studiat și folosirea ca agent de reducere a unui amestec de sodiu și magneziu (de la 5% Na și 95% Mg pînă la 80% Na și 20% Mg, la care se adaugă un exces (20%) de Mg, care asigură o reducere completă a clorurilor). Avantajul, în cazul folosirii unui amestec de sodiu și magneziu, constă în formarea unui eutectic NaCl—$MgCl_2$, cu punct de topire scăzut și care se poate elimina cu ușurință din buretele poros de zirconiu.

Buretele de zirconiu, obținut prin *procedeul Kroll*, este totdeauna puțin impurificat cu $MgCl_2$ și $ZrCl_4$, care nu pot fi îndepărtate decît prin topire în vid. Însă punctul de topire ridicat al zirconiului și agresivitatea topiturii față de majoritatea substanțelor, pricinuiesc dificultăți. Dintre oxizii refractari ThO_2 se pretează cel mai bine ca material de lucru, deoarece atunci cînd este calcinat puternic reacționează numai foarte puțin cu topitura. Deoarece topitura de zirconiu, în mod curios, nu reacționează decît puțin cu grafitul, se poate folosi grafitul compact ca material pentru creuzet. Topirea se poate face fie într-un cuptor cu rezistență de grafit, sau de înaltă frecvență, în vid sau în atmosferă de gaz inert, fie în arc electric, folosind un suport de Cu răcit și o vergea de W ca electrozi.

Creuzetul este prevăzut cu o vrană, astupată cu un dop de zirconiu metalic; printr-o reglare a temperaturii din cuptor, se provoacă o topire a dopului de zirconiu și topitura curge într-o formă de grafit, aflată dedesubt. Zirconiul turnat, după topire, conține numai 0,07—0,11% C.

Electroliza sărurilor topite reprezintă una dintre primele metode utilizate în laborator pentru obținerea zirconiului metalic. Există numeroase studii privind electroliza hexafluorozirconatului de potasiu în amestecuri de cloruri sau de fluoruri alcaline topite sau de clorură de calciu și sodiu.

În cazul unei topituri de NaCl—KCl, electroliza se face la 850°, în atmosferă de gaz inert (argon), într-un creuzet de grafit, care are rolul de anod, iar catodul fiind din oțel, molibden sau titan. Mecanismul ar fi următorul:

$$K_2ZrF_6 + 2NaCl + 2KCl \longrightarrow \underset{\substack{\downarrow \\ \textit{catod}}}{Zr} + 4KF + 2NaF + \underset{\substack{\downarrow \\ \textit{anod}}}{2Cl_2}$$

Prin calcinare în vid sau argon, sau prin topire în arc electric, pulberea metalică poate fi transformată în lingou compact (puritate 99,8—99,9%).

S-a studiat, de asemenea, electroliza tetraclorurii de zirconiu în topituri de cloruri alcaline. Atunci cînd se folosește drept catod zinc, se obține un aliaj

cu 15% Zr. Prin volatilizarea zincului, în vid, la 700°—800°, se obține Zr 98% cu 0,05% Zn.

Purificarea zirconiului prin metoda Van Arkel-De Boer (descompunerea termică a tetraiodurii). Acest procedeu a permis în anul 1925 lui *Van Arkel* și *De Boer*, iar apoi lui *Fast* (1938) să obțină primele mostre de zirconiu metalic, de o puritate mare și în același timp ductil și maleabil. Astăzi, acest procedeu este considerat ca o metodă de purificare a pulberii sau a buretelui de zirconiu, transformîndu-le totodată în metal compact, care este plastic și poate fi prelucrat mecanic (laminat, trefilat, forjat). Astfel, zirconiul impur, preparat după una din metodele descrise, reacționează cu vaporii de iod la 250°—300°, iar iodura rezultată și care sublimă la 400° se descompune în vid pe un filamet incandescent (1300°) de W sau Zr. Zirconiul se depune pe filament, iar iodul eliberat reîntră în reacție cu o nouă cantitate de zirconiu impur:

$$\underset{impur}{Zr} + 2I_2 \xrightarrow{250-300°} \underset{vapori}{ZrI_4} \xrightarrow{1300°} \underset{pur}{Zr} + 2I_2$$

Dacă impurități ca oxid și azotură nu dăunează, deoarece nefiind volatile rămîn în rezidiu, în schimb este important ca metalul brut să nu conțină metale străine ca Fe, Al, Sn, Th, Hf sau Si, căci și acestea formează ioduri volatile și impurifică produsul final.

Din acest motiv nu poate fi folosit, ca materie primă, zirconiul obținut prin reducerea dioxidului cu aluminiu.

Pentru realizarea în laborator a acestui procedeu se întrebuințează un recipient, pentru vid, din sticlă Pyrex, conform schemei de la pag. 742, în care sînt sudați doi electrozi din Wolfram, de care este atașat un filament subțire de W (sau chiar de Zr).

După primele realizări de laborator, s-a început, atît în Europa cît și în S.U.A., construirea unor instalații industriale pentru producția de zirconiu de puritate ridicată, necesară în tehnica nucleară.

Una din problemele principale, în cazul realizării industriale a procedeului, era alegerea unui material adecvat pentru recipient, garniturile, izolațiile electrozilor, ventilele etc.

Dacă acest procedeu a pierdut mult din interesul său industrial, în urma perfecționării procedeului Kroll, totuși este singurul procedeu care permite obținerea zirconiului cu un conținut foarte mic de oxigen (200 p.p.m.), de azot (10 p.p.m.) și carbon (100 p.p.m.). În schimb nu poate elimina impuritățile susceptibile formării de ioduri volatile.

Pentru obținerea zirconiului foarte pur (ca și în cazul altor metale) se folosește metoda topirii zonale, care se bazează pe diferența de solubilitate a impurităților în metal, în stare solidă sau lichidă.

13.2.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Zirconiul pur, în stare compactă, este un metal strălucitor, cu un aspect asemănător oțelului inoxidabil (în formă de pulbere este negru), care există în două modificații: α-Zr stabilă, pînă la 865°, are o structură hexagonală

compactă (tip Mg), iar deasupra acestui punct de transformare trece în modificația β-Zr cu o structură cubică centrată (tip W). În stare neprelucrată este aproape tot așa de moale ca și cuprul și poate fi îndoit, forjat, laminat, trefilat, șlefuit și lustruit. Prin prelucrare la rece, devine foarte rezistent, datorită formării unei structuri fibroase. Proprietățile sale depind, însă, foarte mult de impurități (cel cu N_2 și O_2 este casant la rece), ca și de tratamentul prealabil. Densitatea modificației α (pure, fără hafniu) este $6,50 \pm 0,01$ g/cm³, iar pentru modificația β (dedusă roentgenografic la 867°) este 6,39 g/cm³.

Zirconiul are o dilatare termică mică, care se aseamănă cu coeficientul de dilatare al unor sticle.

Punctul de topire depinde foarte mult de impuritățile pe care le conține. Zirconiul foarte pur se topește la 1857° (2130 K°).

Ca element tranzițional, zirconiul este paramagnetic. Rezistența electrică a zirconiului compact pur este mare și aproape egală cu aceea a aliajelor manganin și constantan, dar este mărită de impuritățile dizolvate.

Potențialul normal, la 25°, pentru $Zr \longrightarrow Zr^4 + 4e$ este $_0E_h = -1,53$ V.

Comportarea chimică a zirconiului depinde mult de gradul de puritate; de asemenea, aceasta este influențată de prelucrarea metalului. Astfel, de exemplu prelucrarea la rece mărește rezistența la coroziune a metalului ductil.

Zirconiul reacționează, la temperatură ridicată, cu majoritatea gazelor; față de gazele nobile este indiferent, acestea nefiind absorbite.

Zirconiul absoarbe, în special la temperaturi joase, cantități mari de hidrogen, păstrîndu-și aspectul său metalic.

Solubilitatea hidrogenului în zirconiu scade cu creșterea temperaturii, fenomenul este așadar exoterm. S-a determinat viteza de absorbție la temperatură constantă, de către zirconiul ductil și s-a constatat că aceasta crește repede între 275—300° și că depinde mult de tratamentul prealabil al probei metalice și de prezența unei pelicule superficiale. La temperatură constantă viteza de absorbție este proporțională cu rădăcina pătrată a presiunii hidrogenului, ceea ce înseamnă că molecula se disociază, iar atomii de hidrogen intră în interstițiile rețelii metalului.

Absorbția este complect reversibilă, hidrogenul fiind eliminat la cald și în vid.

Zirconiul metalic este stabil, în aer, la temperatură obișnuită (mai stabil cel compact decît pulberea), păstrîndu-și nelimitat luciul său, deoarece se formează o peliculă fină, transparentă de oxid. Pînă la 500° are loc numai o oxidare superficială și chiar între 500° și 700°, viteza de difuziune a oxigenului în metal este destul de mică. Stratul de oxid format la temperatură ridicată (800°) protejează metalul față de o oxidare ulterioară, în aer, la temperaturi mai joase. Zirconiul metalic, neprelucrat, obținut prin *procedeul Van Arkel*, este mai rezistent în aer decît cel obținut prin *procedeul Kroll*.

La temperaturi între 300°—600° în oxigen, zirconiul prelucrat mecanic superficial se acoperă cu un strat de oxid care constă din modificația monoclină; la temperaturi între 600° și 900°, se formează atît modificația monoclină cît și cea tetragonală. Oxigenul absorbit face ca zirconiul să devină casant și nu mai poate deveni, din nou, maleabil, deoarece oxigenul nu mai

poate fi îndepărtat, chiar dacă metalul este încălzit la temperatură ridicată, în vid (spre deosebire de hidrogen).

Cu azotul reacţionează mai greu decît cu oxigenul, viteza de difuziune a azotului fiind mai mică decît aceea a oxigenului. La 700° capacitatea de reacţie a zirconiului ductil, cu azotul, este mai mică decît aceea a titanului, niobiului sau tantalului, dar la 1000° azotul este absorbit repede.

Zirconiul reacţionează uşor cu toţi halogenii la temperaturi între 200° şi 400°, capacitatea de reacţie scăzînd dela clor la iod. Produşii de reacţie sînt, în general, tetrahalogenurile volatile şi numai în anumite condiţii dihalogenurile. Acestea sînt greu volatile şi de aceea, în anumite împrejurări pot proteja metalul faţă de un atac ulterior.

Zirconiul reacţionează cu sulful, borul, carbonul şi siliciul la aproximativ 1400°. Zirconiul formează aliaje binare cu Be, Ca, Zn, Cd, Hg, Ga, Ti, Sb.

Faţă de hidroxizi în soluţie apoasă (10—50%) zirconiul este mai stabil decît Ti, Ta sau oţelul 18/8—Cr—Ni. De asemenea, nu este atacat de NaOH topit şi numai foarte slab de KOH.

Zirconiul este rezistent la acţiunea acizilor, cu excepţia acidului fluorhidric, apei regale, acizilor fosforic şi sulfuric, concentraţi la cald. Rezistenţa la coroziune pare să fie mult influenţată de cantităţile mici de impurităţi conţinute de metal.

13.2.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Datorită proprietăţilor mecanice, fizice şi chimice, zirconiul prezintă numeroase întrebuinţări, în industria chimică, în tehnica vidului şi electrotehnică, în pirotehnie, în metalurgie, şi în tehnica nucleară. Astfel, datorită rezistenţei sale la coroziune în special faţă de acizi, zirconiul se foloseşte ca material pentru confecţionarea rezervoarelor, conductelor, condensatoarelor schimbătoarelor de căldură, evaporatoarelor, pompelor şi ventilelor în industria acidului clorhidric.

Fiind rezistent şi la acţiunea soluţiilor bazice, se foloseşte ca material pentru duzele de filat în industria mătăsii sintetice şi fibrelor artificiale.

Datorită proprietăţilor sale absorbante este întrebuinţat la purificarea gazelor nobile, în tehnica vidului înaintat şi ca *material getter* în tuburile electronice (fie sub formă de pulbere, fie ca sîrmă).

De asemenea, se foloseşte ca material pentru electrozi în lămpile fluorescente şi în lămpile cu vapori de mercur. Pulberea de zirconiu este întrebuinţată în pirotehnie, la fabricarea rachetelor luminoase şi a proectilelor trasoare.

Sub formă de sîrmă sau foiţă se întrebuinţează la sudura sîrmelor şi tablelor de Mo şi W.

Ca şi tantalul, se foloseşte sub formă de plăci în chirurgia craniană, precum şi confecţionarea de agrafe şi şuruburi.

Unul din domeniile importante de aplicare ale zirconiului şi ale unor aliaje (ferozirconiul şi ferosilicozirconiul) este în siderurgie; datorită afinităţii mari faţă de oxigen, azot, sulf, fosfor, carbon, serveşte ca dezoxidant, desulfu-

rant și degazant, contribuind la îmbunătățirea proprietăților chimice, mecanice și structurale ale oțelurilor în general și a celor speciale și înoxidabile, care se întrebuințează la turbinele cu gaze sau pentru fabricarea panourilor blindate.

În mod foarte amănunțit a fost studiată influența zirconiului asupra aliajelor metalelor neferoase. Astfel, se constată o îmbunătățire a proprietăților mecanice ale aliajelor de aluminiu și de Mg-Zn.

Aliajele de Al-Mg-Zr sînt folosite la construcția avioanelor cu reacție.

Zirconiul este întrebuințat ca degazant, dezoxidant și component de aliere în aliajele cuprului (alame, bronzuri), ca și ale nichelului, contribuind la creșterea durității, a rezistenței mecanice și la coroziune, a conductivității electrice și termice.

Aliajele de Zr-Ti-Pb au fost propuse ca pietre de brichete, în locul aliajelor Ce-Fe.

Un domeniu important de aplicare a zirconiului pur (fără Hf) îl constituie tehnica nucleară. Datorită rezistenței mecanice bune, rezistenței mari la coroziune chimică și a secțiunii de captură foarte mică pentru neutronii termici, zirconiul nuclear pur este folosit în industria reactorilor termici nucleari, fiind superior magneziului, aluminiului și beriliului.

În cazul reactorilor nucleari, răciți cu apă, se folosește aliajul Zr-Sn (Zircaloy-1, -2 și -3) cu adaosuri de fier, crom și nichel, acestea avînd o influență favorabilă asupra rezistenței la coroziune a zirconiului. Atunci cînd se folosește sodiul ca agent de răcire , fiecare bloc de grafit este căptușit cu tablă de zirconiu, împiedecîndu-se pătrunderea sodiului (din circuitul de răcire) în porii grafitului, ceea ce ar atrage după sine o creștere în volum a grafitului și o creștere a absorbției de neutroni.

13.2.5. COMBINAȚIILE ZIRCONIULUI

Zirconiul formează o serie de compuși în diferite stări de oxidare (IV, III, II), dar cele mai stabile sînt acelea în care metalul are starea de oxidare IV. Deși se cunosc compușii ZrX_3, totuși, spre deosebire de titan, nu există în soluție compuși în stare de oxidare III. De altfel, se cunosc puțini compuși în stările inferioare de oxidare și aceștia au o importanță minoră.

Spre deosebire de titan, compușii zirconiului (IV) au o tendință mai redusă de a hidroliza complect (ZrO_2 fiind mai bazic decît TiO_2). Totuși hidroliza are loc și este puțin probabil ca să existe, chiar în soluții acide, acvoioni ai Zr^{4+}. S-a obișnuit ca ionul hidrolizat să fie numit *zirconil*, ZrO^{2+}, dar există puține dovezi privind existența unui *oxoion* atît în soluție cît și în substanță cristalină. Astfel, cea mai importantă combinație de *zirconil*, $ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$ (care cristalizează din soluții diluate de acid clorhidric) conține, ca și bromura izomorfă, ionul $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_6]^{8+}$. Dacă pentru compușii $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2\ H_2O$ și $ZrO(CH_3CO_2)_2$ nu au fost făcute determinări de raze X (ca în cazul anterior), în schimb nu s-a dovedit nici existența ionului ZrO^{2+}.

În soluții acide, ionii Zr^{IV} sînt polimerizați; de exemplu în soluții de HCl 2,8 m, specia principală este un trimer, foarte probabil $[Zr_3(OH)_6Cl]^{3+}$, însă gradul de polimerizare crește pe măsură ce scade tăria acidului și este influențat de vechimea soluțiilor. Și în soluții de acid percloric se formează ioni polimeri. Spre deosebire de acestea, din soluțiile care conțin ioni SO_4^{2-}, chiar la o aciditate scăzută se formează sulfați neutri și anioni complecși.

În comparație cu Ti^{IV}, chimia în soluție apoasă a Zr^{IV} este mult mai vastă.

13.2.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

După cum s-a spus mai înainte (v. proprietăți, pag.765) zirconiul absoarbe cantități mari de hidrogen, însă nu rezultă compuși stoichiometrici, ci diferite soluții solide care aparțin hidrurilor metalice.

Din aspectul izotermelor și izobarelor se poate conclude asupra existenței mai multor faze.

Astfel, α-zirconiul poate absorbi numai pînă la 5% atomice de hidrogen dar β-zirconiul poate absorbi peste 50% atomice de hidrogen, deasupra temperaturii de 750°C (această modificație a zirconului este stabilă, în prezența hidrogenului, pînă la 550°C).

Aceste faze par să fie adevărate soluții solide, în care rețelele metalului sînt lărgite, datorită intrării forțate a hidrogenului.

Parametrii fazei α (hexagonale) saturate sînt $a_0 = 3,2335$ Å, $c_0 = 5,152$ Å (în comparație cu a metalului pur $a_0 = 3,231$ Å, $c_0 = 5,144$ Å), iar pentru faza cubică β cu 20% atomice de hidrogen, $a_0 = 3,65$ Å, cu 45% atomice de hidrogen, $a_0 = 3,68$ Å, față de 3,609 Å, pentru modificația cubică centrată *a* Zr pur.

Faza γ a hidrurii nu apare decît în amestecuri cu fazele α sau δ ale hidrurii. Compoziția este ZrH și are o structură tetragonală cu parametrii $a_0 = 4,5957$ Å, $c_0 = 4,9686$ Å.

Faza δ a hidrurii de zirconiu, care există între $ZrH_{1,59}$ și $ZrH_{1,67}$, are structura fluorinei cu aproximativ 80% din golurile tetraedrice ocupate. Parametrul rețelei variază de la $a_0 = 4,7783$ Å la 4,7808 Å, în funcție de compoziție.

Faza ε, care există între $ZrH_{1,65}$ și $ZrH_{2,0}$ are o structură de tip fluorină distorsionată tetragonal, a cărei parametri variază de la $a_0 = 4,892$ Å, $c_0 = 4,582$ Å pentru limita inferioară și $a_0 = 4,9831$ Å, $c_0 = 4,4485$ Å pentru compoziția stoichiometrică.

Între compozițiile $ZrH_{1,7}$ și $ZrH_{1,9}$, raportul c/a pentru faza ε variază de la 0,930 la aproximativ 0,895 și crește pe măsură ce se ridică temperatura.

Faza ε nu apare în izoterma de la 500°C.

Structura microcristalină și proprietățile mecanice ale sistemului implicînd amestecurile de faze γ, δ și ε sînt importante în folosirea hidrurii de zirconiu în reactorii nucleari, ca moderator și protector pentru neutroni. Hidrura de zirconiu dă, la 800°C, cam aceiași concentrație de nuclee de hidrogen ca hidrogenul lichid la −253°C. În acest fel aplicarea pașnică a energiei atomice depinde mult de materiale cu asemenea proprietăți.

Prin încălzirea fazei ZrH_2 are loc disocierea în Zr și H_2, însă hidrogenul nu poate fi eliminat complect decît numai după încălzire îndelungată, în vid, deasupra temperaturii de 1000°.

Dacă este încălzită încet la aer, are loc o descompunere lentă, cu degajare de hidrogen și numai după aceea arde repede, cu flacără foarte luminoasă, pulberea metalică rezultată. La cald, reacționează cu toate gazele, exceptînd gazele nobile; cu oxizii ușor reductibili reacționează energic.

Se dizolvă în soluție de HF, HCl *conc.* și H_2SO_4.

13.2.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

În sistemul zirconiu-oxigen există soluții solide de oxigen în zirconiu și combinația ZrO_2. În literatură se mai menționează Zr_2O_3 și ZrO, care însă n-au putut fi puși în evidență roentgenografic.

Compusul ZrO a fost obținut de *Zintl* și colaboratori (1940) prin încălzirea la 1800° în vid a unui amestec de ZrO_2 și bor; din reacție se volatilizează BO și rămîne un rezidiu, a cărei analiză corespunde la ZrO. Molecula ZrO a fost caracterizeată prin spectrul său de bandă.

Soluții solide. După cum s-a mai spus (v. paragr. 13.2.3, pag. 765), oxigenul se dizolvă ireversibil, în cantități mari, în zirconiu, la temperaturi înalte, fără ca să se formeze o nouă fază. Produșii pot fi denumiți ca soluții solide de O_2 sau ZrO_2. Limita solubilității O_2 în Zr nu este cunoscută exact. După debyogramele unor sîrme de Zr, supuse acțiunii O_2 și calcinate la 1600°, limita de solubilitate ar fi pînă la 40% atomice oxigen, în concordanță cu determinările roentgenografice ale altor autori făcute pe tablă de zirconiu, care după absorbție de 38,2% atomice O, la presiune joasă ($<10^{-5}$ Torr) și 1300°, nu prezintă nici un indiciu al rețelii dioxidului de zirconiu. Se pare că pot fi preparate soluții solide cu pînă la 50% atomice O. S-a constatat că la un conținut de 10% O, are loc o deplasare a punctului de transformare a modificației α-Zr în β-Zr (865°—910°) pe un interval de temperatură de la 910° la 1550°.

Soluțiile solide pot fi obținute fie prin absorbția directă de oxigen, fie prin difuziunea unei pelicule de ZrO_2, la calcinarea, în vid înaintat, a unei sîrme de Zr, acoperite cu dioxid. După absorbția de oxigen, sîrmele sînt omogenizate, prin calcinare îndelungată la temperatură ridicată (sol. solidă cu 5—10% atomice O, la temperatura de 1600°. Pînă la un conținut procentual nu prea ridicat, soluțiile solide nu se deosebesc, ca aspect exterior, de zirconiul metalic.

Roentgenogramele unor soluții solide cu ~ 30% atomice O au indicat numai o lărgire a rețelii hexagonale. Pe măsură ce crește conținutul de oxigen, constanta reticulară *c* crește periodic, în timp ce *a* rămîne constantă; în același timp crește și densitatea. Aceste rezultate au dus la concluzia că atomii de oxigen se află în golurile octaedrice ale rețelii zirconiului, și că nu are loc o înlocuire a atomilor de Zr prin atomi de oxigen.

Faptul că oxigenul nu poate fi eliminat prin încălzire, în vid înaintat, înseamnă că atomii de oxigen sînt reținuți puternic în rețea, în special la

temperaturi ridicate, deoarece prin încălzire se obţin soluţii omogene. Această mobilitate necesită o energie mult mai mică, decît pentru ieşirea din reţea.

Ductibilitatea zirconiului metalic scade treptat pe măsură ce absoarbe oxigen; astfel, o sîrmă care conţine 2% atomice O oxigen, în soluţie solidă, poate fi îndoită cu 150°, însă la îndreptare se rupe.

Dioxidul de zirconiu, ZrO_2, se găseşte în natură cu *baddeleyită*, sub formă de cristale monoclinprismatice, incolore sau colorate în galben, roşietic, brun sau cenuşiu-negru.

Dioxidul de zirconiu se obţine prin calcinarea acvatului $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ca şi a unor compuşi ai zirconiului cu acizi volatili sau termic instabili ($ZrCl_4$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5\,H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$), sau prin arderea azoturii sau a carburii. În stare foarte pură, sub formă de praf fin şi complect alb, se obţine prin încălzirea acvatului $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (obţinut prin precipitarea cu amoniac a unei soluţii apoase de azotat pur), întîi cu grijă şi apoi timp îndelungat în cuptor electric. Toate operaţiile se fac în capsule sau creuzete de platină.

În stare mai puţin afînată se obţine prin încălzirea sulfatului, întîi la 400°, pentru a elimina cea mai mare parte din acidul sulfuric, iar după o calcinare moderată, final la 1000°.

Dioxidul de zirconiu este polimorf. Pe lîngă modificaţia monoclinică, singura care se găseşte în natură (baddeleyită), mai există şi alte modificaţii, însă indicaţiile din literatură sînt diferite. Aceasta s-ar datora în special faptului că, în funcţie de materia primă, temperatura şi durata de încălzire, de viteza de răcire, se obţin produse diferite, care de altfel nu sînt unitare, deoarece formarea fiecărei modificaţii este influenţată de fenomenele de subrăcire.

Astfel, după condiţiile de obţinere există următoarele modificaţii:

Modificaţia monoclinică *C*;

Modificaţia tetragonală *B*, care există într-o formă stabilă la temperatură ridicată şi una metastabilă de temperatură joasă; roentgenografic, ambele par să fie identice.

Modificaţiile A_1 şi A_2 ambele trigonale, foarte asemănătoare roentgenografic.

Transformările $C \rightleftharpoons B$ şi $A_2 \rightleftharpoons A_1$ sînt reversibile, deci modificaţiile respective sînt enantiotrope. Transformările $C \longrightarrow A_2$ şi $B \longrightarrow A_2$ sînt ireversibile, deci modificaţiile sînt monotrope, una faţă de cealaltă.

De asemenea, este ireversibilă transformarea modificaţiei B, de temperatură joasă, în *C*.

În afară de modificaţiile cristaline există şi una sticloasă, care se formează numai din topitura de ZrO_2.

Prin încălzire timp de 30 secunde în cuptor la $t° > 2677°$, topitura se întăreşte, dînd o sticlă transparentă de culoare gălbuie, dură şi foarte rezistentă la acizi. Prin devitrificare trece în modificaţia tetragonală *B*. Indicaţiile mai vechi din literatură, cu privire la existenţa unei modificaţii cubice cu reţea tip fluorină, se datorează foarte probabil faptului că cercetările au fost făcute pe un material impur, deoarece în cazul dioxidului pur, nu se observă apariţia acestei modificaţii pînă la temperaura de topire.

În schimb s-a constatat că, în anumite condiţii de încălzire şi prin adăugarea unor cantităţi anumite de MgO sau alţi oxizi (CaO, Sc_2O_3, Y_2O_3, CeO_2),

modificația monoclinică (sau chiar cea tetragonală de temperatură ridicată) trece într-o rețea cubică.

Pentru modificațiile descrise în literatură pot fi considerate ca sigure, indicațiile privind structura dioxidului monoclinic și tetragonal.

Astfel, rețeaua modificației monocline (C) poate fi concepută ca o rețea tip CaF_2, monoclinic deformată (ca și a baddeleyitei naturale). Celula elementară, care conține 4 unități ZrO_2, este alcătuită din ioni (fig. 13.6).

Modificația tetragonală (*B*) are o rețea de tip fluorină, ușor deformată tetragonal; aranjarea atomilor este foarte asemănătoare fluorinei.

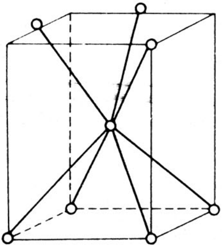


Fig. 13.6. Structura baddeleytei.

Forma metastabilă a ZrO_2 tetragonal (obținută din $ZrO_2 \cdot nH_2O$ sau $ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$ la 500°) este, foarte probabil, identic roentgenografic cu cea a modificației tetragonale stabilă peste 1000° (stabilă și la temperatura camerii după răcire bruscă). Cele două modificații A_1 și A_2 se deosebesc numai foarte puțin roentgenografic, însă nu există încă o interpretare a deosebirilor celor două roentgendiograme.

Datele din literatură privind atît densitatea (fie pentru modificația monoclinică, fie pentru cea tetragonală), cît și duritatea variază destul de mult, încît nu pot fi indicate cifre precise.

Dioxidul de zirconiu se topește la 2677°, are o conductivitate termică mică și un coeficient de dilatare mic.

Dioxidul pur este diamagnetic, iar în ce privește conductivitatea electrică este un semiconductor mixt.

Este foarte rezistent la acțiunea hidrogenului, chiar la temperaturi ridicate. Se pare că în stare fin divizată, poate fi redus, în atmosferă de hidrogen, în plasma unui arc electric rotitor între electrozi de grafit.

Prin încălzire cu cărbune la temperatură ridicată se formează carbura.

Dioxidul de zirconiu este indiferent față de apă și după ce a fost calicinat este insolubil în toți acizii minerali, în afară de HF și H_2SO_4. Este atacat de hidroxid sau de carbonat de sodiu topit, cînd rezultă Na_2ZrO_3.

Datorită solubilității mici și rezistenței chimice foarte mari, dioxidul este mult folosit la obținerea sticlelor opace. Sticlele transparente pot conține pînă la 20% ZrO_2, temperatura de topire fiind $\sim$ 1500°. Aceste sticle sînt foarte rezistente, față de H_2O, NaOH, HCl. Datorită stabilității sale termice și chimice, dioxidul de zirconiu este un bun material refractar folosit la fabricarea creuzetelor (care calcinate la 1700° nu sînt atacate prin topirea sărurilor metalice sub 1200°) și unor cărămizi refractare folosite la căptușirea unor cuptoare electrice, a emailurilor și smalțurilor de calitate superioară, în industria avioanelor și rachetelor, în tehnica electronică și a iluminatului, în radiologie ca mijloc de contrast pentru raze roentgen (în loc de sulfat de bariu).

Acvatul oxidului de zirconiu:, $ZrO_2 \cdot xH_2O$, se obține sub forma unui precipitat alb, gelatinos, cu un conținut variabil de apă, prin adăugare de amoniac sau hidroxid alcalin (fără CO_2) în exces la soluțiile apoase ale unor săruri de zirconiu (azotat, oxiclorură, sulfat).

Nu există un hidroxid de zirconiu.

Compusul precipitat la rece, se dizolvă în HCl prin ședere la temperatura camerii; în schimb, dacă este precipitat la cald, sau încălzit după aceea, nu se dizolvă decît parțial în HCl *conc.* În hidroxizi alcalini este insolubil.

Prin încălzire puternică se obține dioxidul dur și insolubil.

Prin încălzirea între 600— și 2500° a dioxidului de zirconiu, cu oxizi sau carbonați de calciu, stronțiu, bariu, zinc, se obțin compuși numiți *zirconați*, $MZrO_3$, însă care, ca și aceia ai titanului, sînt oxizi metalici micști. Acei în care *M* este Ca, Sr sau Ba au o structură de tip perovskit.

Se cunosc și compuși de tipul $M_2^{II}ZrO_4$, dintre care unii au o structură de tip spinel.

13.2.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compuși cu sulful. Pe baza studiilor tensimetrice a preparatelor de Zr—S cu un conținut de sulf mai mare decît corespunde la $ZrS_{1,8}$, a sintezei preparatelor care au o compoziție mai mare ca $ZrS_{1,8}$, ca și a determinărilor roentgenografice a probelor obținute prin diferite metode, s-a stabilit existența următoarelor faze în sistemul Zr—S:

— *faza* ZrS_3 cu un domeniu de omogenitate între $ZrS_{2,2}$ și $ZrS_{2,8}$;
— *faza* ZrS_2 cu un domeniu de omogenitate între ZrS_2 și $Zr_{1,8}$;
— *faza* Zr_2S_3 cu un domeniu de omogenitate între $ZrS_{1,5}$ și $ZrS_{1,2}$;
— *faza* Zr_3S_4;
— *faza* ZrS;
— *faza* Zr_2S;

Prepararea fazelor superioare s-a făcut fie din elemente, fie din probele obținute pe această cale, prin sulfurare sau desulfurare, sau din $ZrCl_4$ (preparată din ZrO_2 și CCl_4 și clor) și H_2S.

Reacția dintre zirconiu metalic și sulf la maximum 700° și presiune moderată de sulf, a condus după excesul de sulf la preparate de tip ZrS_3 fie ZrS_2. Compoziția preparatelor de ZrS_3, obținute sintetic, variază între $ZrS_{2,78}$ și $ZrS_{3,52}$, datorită parțial raporturilor de cantități folosite și parțial îndepărtării sulfului necombinat, prin extracție cu CS_2 sau prin încălzire la 400°.

În cazul analizei tensimetrice, sulfurarea la 680° a unui preparat brun de compoziție $ZrS_{1,96}$ a condus la produsul $ZrS_{2,95}$ de culoare galben oranj și invers la 1000°, acesta cedează sulf, cu formarea preparatului inițial $ZrS_{1,96}$.

Faza ZrS_3 are o rețea stratificată și este izostructurală cu HfS_3, $ZrSe_3$, $HfSe_3$.

Disulfura de zirconiu, ZrS_2 a fost preparată utilizînd reacții chimice de transport din burete de zirconiu și sulf, în prezența vaporilor de iod (iodul fiind agent de transport). Are o structură hexagonală tip CdI_2, care constă dintr-o rețea hexagonală compactă de atomi de sulf, cu atomii de zirconiu în golurile octaedrice. Este un semi-conductor de tip *n*.

Sulfura nestoichiometrică de compoziție aproximativă Zr_3S_4, este o pulbere neagră, care cristalizează într-o suprastructură de tip NaCl (a = 10,25 Å).

Monosulfura stoichiometrică ZrS are o structură tip NaCl. *Subsulfura* Zr_2S este izostructurală cu Ti_2S. Foarte recent *(Conard* și *Franzen,* 1971) s-a stabilit existența a două subsulfuri și anume $Zr_{21}S_8$ (izostructurală cu $Nb_{21}S_8$) și Zr_9S_2.

Oxosulfura de zirconiu, ZrOS se prepară prin încălzirea sulfatului de zirconiu, $Zr(SO_4)_2$ (complect uscat, în curent de aer la 380°—400°) într-un tub de combustie, prin care se trece un curent uscat de H_2S.

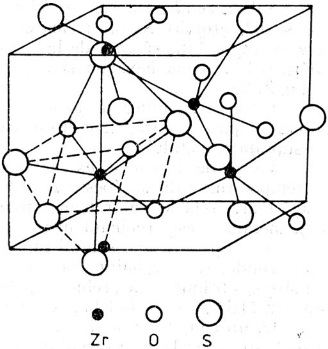


Fig. 13.7. Structura oxosulfurii de zirconiu.

Rețeaua compusului ZrOS este cubică simplă și formează un tip propriu de rețea. Zirconiul are numărul de coordinație 7 și este înconjurat de 4 atomi de S (unul la distanță 2,61 Å, și trei la distanța de 2,63 Å) sub forma unui tetraedru și trei atomi de oxigen (distanța Zr ⟷ O = 2,13 Å). S ⟷ S = = 3,59 Å, iar S ⟷ O = 2,96 Å (fig. 13.7).

Compuși cu seleniul și telurul. Se cunosc următoarele: $ZrSe_3$, $ZrSe_2$ și Zr_2Se precum și fazele $Zr_{1+x}Se_2$, Zr_3Se_4 și Zr_2Se_3. *Seleniura* $ZrSe_3$ are o rețea stratificată și este un semiconductor diamagnetic.

Studiul compoziției în domeniul $ZrSe_2$ — ZrSe, a fost făcut pe amestecuri $ZrSe_{0,80}$, $ZrSe_{0,90}$, $ZrSe_{1,00}$ — $ZrSe_{2,00}$ (din Zr 99% și S 99,99%), încălzite la temperaturi de 800°, 950° și 1200°C, în tub de cuarț, în vid.

În probele preparate la 800°C s-au observat numai fazele $Zr_{1+x}Se_2$ (cu domeniul de omogenitate $ZrSe_2$—$Zr_{1,2}Se_2$), cu structură tip $Cd(OH)_2$ și Zr_3Se_4 cu structură romboedrică, intermediară între $CdCl_2$ și NaCl.

În probele preparate la 950°—1200°C s-a găsit o fază nouă, cu compoziția aproximativă Zr_2Se_3 (de acelaș tip cu Ti_2S_3). S-a mai găsit o subseleniură $ZrSe_{0,8}$ —$ZrSe_{0,6}$ cu structură de tip *WC*.

Subseleniura Zr_2Se este izostructurală cu Ti_2S. Cu telurul se cunoaște compusul $ZrTe_3$, izostructural cu $ZrSe_3$ și ZrS_3.

13.2.5.4. COMPUȘII CU AZOTUL ȘI FOSFORUL

Compușii zirconiului cu azotul. În literatură există indicații numeroase cu privire la existența soluțiilor solide de azot în zirconiu.

În ce privește azoturile de zirconiu, cercetările mai noi consideră că există în mod sigur numai compusul ZrN, existența tuturor celorlalți (descriși în literatura mai veche) fiind îndoelnică.

Soluții solide. Diferite studii au arătat că zirconiul poate absorbi pînă a ~ 20% atomice N_2 sub formă de soluție solidă. Din cercetările roentgenografice s-a stabilit că încă de la o absorbție de 15% atomice N_2 se observă, alături de rețeaua hexagonală a soluției solide și rețeaua cubică a compusului ZrN.

Intrarea atomilor de azot în rețeaua zirconiului poate avea loc atît direct din faza gazoasă, cît și din stratul de azotură de zirconiu, care s-a format la suprafața metalului.

Viteza de difuziune, extraordinar de mică la temperaturi joase, crește la temperaturi ridicate (peste 1000°) așa de mult, încît atomii de azot difuzează foarte repede prin rețeaua zirconiului și formează soluții solide; suprafața metalului este refăcută mereu pînă se atinge limita de solubilitate. Se pare că azotul este mai solubil în β-Zr decît în α-Zr. Pentru obținerea soluțiilor solide, se întrebuințează, în mod eficace, fie bare de zirconiu ductil, fie sîrme, obținute din prelucrarea lor la rece, care după absorbție de azot sînt încălzite, timp îndelungat, la temperaturi ridicate.

La un conținut mic de azot, aspectul exterior al soluțiilor solide nu se deosebește de acela al zirconiului pur. În soluțiile solide, atomii de azot intră în interstițiile rețelii zirconiului, a căror dimensiuni cresc odată cu conținutul de azot, (astfel în timp ce pentru Zr pur $a = 3{,}225$ și $c = 5{,}134$ Å, pentru o soluție cu 10% atomice azot; $a = 3{,}25$, iar $c = 5{,}21$ Å); totodată crește și densitatea.

Prin formarea soluțiilor solide, proprietățile mecanice ale zirconiului sînt mult influențate defavorabil, devenind casant, chiar la un conținut mic de azot. Din aceste soluții solide azotul nu poate fi îndepărtat, nici prin încălzire în vid înalt.

Azoturi. După cum s-a spus mai înainte, există cert compusul ZrN, care se poate obține direct din elemente, dintr-un amestec de ZrO_2 și cărbune, în atmosferă de azot, sau din $ZrCl_4$, în atmosferă de N_2 și H_2. Metoda de preparare cea mai adecvată pentru scopuri tehnice este prin sinterizare și constă în încălzirea, la 1200° în cuptor electric, a zirconiului, fin divizat (în nacelă de molibden introdusă într-un tub de porțelan), în atmosferă de azot sau de azot și hidrogen. Pulberea galben-brună obținută este presată (sub o presiune de 2000 kg/cm²) în formă de bastonașe și este încălzită pînă la 2300° în atmosferă de azot. Operația de sfărămare a bastonașelor, de presare și încălzire este repetată pînă cînd acestea devin oarecum compacte.

Azotura se obține și prin încălzire, în curent de azot la 1300°, a unui amestec de ZrO_2 și negru de fum (din lemn rășinos) în cantitatea necesară reducerii. Pentru purificare, se tratează produsul brut la 50° cu o soluție de $FeCl_3$ și apoi cu o soluție de HCl (cînd sînt descompuse sulfurile, carburile, siliciurile și fosfurile existente).

În sfîrșit azotura poate fi preparată, prin procedeul Van Arkel, din vapori de $ZrCl_4$ în atmosferă de azot și hidrogen:

$$2ZrCl_4 + N_2 + 4H_2 \longrightarrow 2ZrN + 8\,HCl$$

Azotura se depune în stare pură pe filamentul incandescent, sub forma unui strat aderent, dur, argintiu, cu o nuanță galbenă. Prin încălzire îndelungată se obține bastonașe, care nu conțin impurități — dacă materiile prime

sînt pure—deoarece la un diametrul de 40 μ al filamentului, conținutul de W este neglijabil (0,03%) în comparație cu diametrul de 3 mm al stratului de ZrN.

Azotura de zirconiu are o structură de tip NaCl, în care atomii de Zr ocupă nodurile rețelii, iar atomii de azot se află în interstiții octaedrice. Aranjarea atomilor de Zr într-o rețea cubică compactă, corespunde condițiilor necesare pentru existența unei astfel de structuri și anume ca $r_{Nemetal}/r_{Metal} < 0{,}59$ (0,45 pentru ZrN). Tensiunea de vapori joasă, volumul molecular mic (13,9 $cm^3/g \cdot Mol$) și punctul de topire ridicat (2982°), pledează pentru o rețea ionică, însă din roentgenograme nu se poate hotărî precis dacă nodurile rețelii sînt ocupate de atomi neutri sau ioni. În timp ce unii autori sînt pentru rețea atomică, pe baza conductivității metalice, alții, pe baza măsurătorilor magnetice, presupun o legătură metalică.

Azotura pură este stabilă în vid (10^{-6} Torr) la 900°. Este greu solubilă în HCl și H_2SO_4 *dil.*, insolubilă în HNO_3 *dil.*, dar se dizolvă în H_2SO_4 *conc.* și HF.

Azotura de zirconiu se pretează la obținerea unor metale dure, (care mai conțin una sau mai multe boruri sau siliciuri a unor metale greu fuzibile ca Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Mo sau W și chiar 25% în greutate din metalele, Cr, Ni, Co sau Fe). Aceste metale dure, obținute prin topirea componentelor sau prin sinterizare, au o duritate excepțională și o rezistență mare la uzură.

Compușii zirconiului cu fosforul. Pe baza studiilor tensimetrice și roentgenografice a diferitelor probe, obținute din fosfor și zirconiu la cald, s-a stabilit că în sistemul Zr-P, există următorii compuși: Zr_3P (cu o structură tip Ti_3P), ZrP (cu o structură tip TiP; monofosfura de zirconiu cu o structură de tip NaCl este probabil deficientă în atomi de fosfor) și ZrP_2 (ca și TiP_2, cu o structură tip $ZrAs_2$).

Spre deosebire deci de titan, nu se cunoaște compusul Zr_2P. Se menționează numai existența unei faze $Zr_{\sim 1,6}P$.

Fosfura ZrP_2 a fost obținută prin încălzirea, cu un exces de fosfor, a preparatelor cu o compoziție între $ZrP_{1,33}$ și $ZrP_{1,46}$.

Atît diagramele de raze X, cît și rezultatele analizei tensimetrice dovedesc că între ZrP_2 și ZrP nu mai există nici un alt compus.

13.2.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Carburi. În afară de compusul ZrC, este menționat în literatura mai veche și ZrC_2, a cărui existență însă este astăzi negată.

Carbura de zirconiu, ZrC, se poate prepara fie prin încălzirea, la temperatură peste 1800°, a piliturii de zirconiu cu cărbune, sau prin reducerea dioxidului de zirconiu cu negru de fum la $\sim 2200°$. Pulberea cenușie obținută este presată (la o presiune de 2000 kg/cm^2) în formă de bastonașe, care sînt calcinate 15 minute la 2500—3000°, într-un cuptor tubular cu grafit.

Carbura de zirconiu se mai poate prepara prin *procedeul Van Arkel*, descompunînd vaporii de $ZrCl_4$, pe un filament de W incandescent, în atmosferă de CO și H_2:

$$ZrCl_4 + 3H_2 + CO \longrightarrow ZrC + 4HCl + H_2O$$

Carbura de zirconiu în stare foarte pură se depune pe filament, sub forma unui strat aderent, foarte dur, de culoare neagră, strălucitoare. Prin încălzire îndelungată se obține o bară, care nu conține impurități, dacă materiile prime inițiale au fost pure.

În loc de CO se pot folosi hidrocarburi (de exemplu toluen sub formă de vapori, metan, acetilenă etc.).

Carbura de zirconiu se poate prepara direct din zircon cu pulbere de grafit, într-un cuptor cu arc electric, temperatura ridicată favorizînd volatilizarea siliciului sub formă de SiO.

Carbura de zirconiu se prezintă sub formă de cristale negre cenușii cu aspect metalic; are o structură cubică, tip NaCl cu o constantă $a = 4,669$ Å și cu atomi de zirconiu în nodurile rețelii, iar atomii de carbon în interstiții. Se topește la 3532°, este foarte dură (8—9 în scara Mohs) și totodată un foarte bun conductor electric.

Carbura de zirconiu este stabilă la aer, însă prin încălzire, chiar în bucăți mai mari, la 700° începe să ardă. La temperatură ridicată, reacționează cu azotul trecînd în azotură. În timp ce reacționează cu fluorul la temperatura camerii, ceilalți halogeni o atacă numai la cald. Stabilă față de apă și acid clorhidric, este atacată însă de acid sulfuric, azotic și de apa regală. De asemenea, este atacată de hidroxizi alcalini în stare topită.

Carbura de zirconiu se întrebuințează la prepararea tetraclorurii de zirconiu (în vederea obținerii metalului), la obținerea electrozilor și creuzetelor refractare, ca material de șlefuit suprafețele metalelor dure, la tăierea diamantelor, în electronică și electrotehnică.

Siliciuri. Dacă pînă în 1950, literatura conținea date aproape numai cu privire la $ZrSi_2$, studiile amănunțite mai noi asupra sistemului Zr—Si, indică existența următorilor compuși: Zr_3Si, Zr_2Si, Zr_5Si_3, Zr_3Si_2, ZrSi și $ZrSi_2$. Compusul Zr_3Si are aceiași structură ca și Ti_3Si (v. pag. 752).

Zr_5Si_3, se obține, cu o structură tetragonală tip W_5Si_3, în *fazele Nowotny* (T_5M_3X).

Spre deosebire de titan și metalele tranziționale din grupele V, VI și VII, zirconiul formează o siliciură Zr_2Si, care are o structură de tip *anti*-$CuAl_2$, în care atomii de siliciu ocupă poziții în centrul antiprizmei patratice cu opt atomi de zirconiu echidistanți la 2,83 Å ($r_{Si} + r_{Zr} = 2,87$/Å). Trei din distanțele Zr-Zr (2,92—3,18) sînt mai scurte decît aceea din zirconiul metalic (3,20 Å). Atomii de siliciu formează un lanț în direcția axei *c* însă distanța Si—Si este cu 0,2 Å mai mare decît în legătura simplă Si—Si.

Siliciura Zr_3Si_2 este izomorfă cu U_3Si_2, care conține atomii de siliciu în prizmele trigonale cu fața comună (Si—Si = 2,30 Å), fiecare atom de siliciu avînd opt atomi metalici vecini și anume șase în colțurile prizmei și doi de pe fețele rectangulare necomune. Monosiliciura ZrSi, ca și TiSi, are o structură ortorombică de tip FeB.

Disiliciura de zirconiu, $ZrSi_2$, se poate prepara prin încălzirea, la 1000°, în absența aerului, a unui amestec de zirconiu și siliciu, fin pulverizat, luate în raport stoichiometric. Urmele de siliciu, rămas nereacționat, pot fi îndepărtate prin tratare cu o soluție caldă de KOH.

Disiliciura se mai formează prin reducerea dioxidului cu siliciu, la 1200° (în atmosferă de He) sau prin reducerea cu cărbune a unui amestec de ZrO_2

și SiO_2. O altă metodă este cea aluminotermică (amestec de ZrO_2, nisip de cuarț, sulf-pulbere și Al praf). Prin tratare cu KOH (10%) și HCl se îndepărtează Al și Si în exces, încît cristalele de $ZrSi_2$ conțin numai urme de aluminiu.

Disiliciura are o structură de tip $TiSi_2$. Duritatea corespunde întrucîtva fluorinei. La aer este stabilă, dar prin încălzire arde violent, mai energic arde în oxigen, formînd ZrO_2 și SiO_2.

Cu fluorul reacționează la încălzire slabă, cu formare de SiF_4 și ZrF_4. De asemenea, reacționează la cald cu ceilalți halogeni. Disiliciura este insolubilă în toți acizii minerali cu excepția acidului fluorhidric. Este atacată puternic de hidroxid de sodiu topit, dar nu și de soluții (10—20%).

13.2.5.6. COMPUȘI CU BORUL

În literatură se găsesc multe date cu privire la obținerea și proprietățile diborurii de zirconiu, ZrB_2.

Diborura de zirconiu, ZrB_2 se obține prin topirea componenților, în raport stoichiometric, într-un cuptor de înaltă frecvență, în vid, sau prin electroliza unui amestec de ZrO_2, B_2O_3, CaO și CaF_2, în stare topită.

Determinările de raze *X* au arătat că are o rețea hexagonală, izostructurală cu AlB_2. Structura corespunde unei rețele stratificate, cu straturi alternative de atomi de Zr și B aranjate hexagonal. Este o substanță foarte dură, care conduce bine electricitatea. Se folosește la obținerea unor metale cu duritate mare și rezistență la uzură.

Un alt compus este dodecaborura, ZrB_{12}, care are aceiași structură cubică ca și NaCl, Zr și cubo-octaedri B_{12}, ocupînd în rețea poziții analoage sodiului și clorului.

13.2.5.7. COMPUȘI CU HALOGENII

Se cunosc combinații de tipurile: ZrCl, ZrX_2 (X = Cl, Br, I), ZrX_3 (X = F, Cl, Br, I) și ZrX_4(X = F, Cl, Br, I) dintre care cele mai stabile sînt acele de tipurile ZrX_4.

În literatură se mai găsesc și compuși de tipul $ZrO_2X_2 \cdot 8\ H_2O$, numiți oxihalogenuri, însă cercetările mai noi au arătat că au de fapt o altă structură.

Combinațiile cu fluorul. În ce privește compușii cu fluorul, singurul bine cunoscut este ZrF_4.

Se pare că există și ZrF_3. În literatură se menționează și compusul ZrF, caracterizat prin spectrul de bandă între 4987 Å și 5061 Å (excitat printr-un arc de tensiune joasă cu electrozi de Cu în vapori de ZrF_4).

Tetrafluorora de zironiu, ZrF_4, se poate prepara atît pe cale uscată, cît și pe cale umedă.

Metodele pe cale uscată se bazează pe încălzire, la 500°, a compusului $(NH_4)_2\ [ZrF_6]$, în curent de azot sau pe descompunerea termică a compusului $(NH_4)_3\ [ZrF_7]$ metode care sînt folosite și industrial. O altă metodă constă în acțiunea HF gazos, la 50° și presiune ceva mai mare decît normală, asupra $ZrCl_4$ sau a compusului $3ZrCl_4 \cdot 2\ POCl_3$ și încălzire apoi la 300°.

Cealaltă categorie de metode folosește acțiunea HF (30–55%) asupra ZrO_2 pur sau $ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$, întîi la 110°–160° și apoi încălzirea precipitatului format la 450°–500°, în atmosferă de HF, cînd se obține ZrF_4, anhidră și pulverulentă.

Purificarea se face prin sublimare în vid sau sub presiune redusă, la 800°.

Tetrafluorura de zirconiu sublimată se prezintă sub formă de cristale albe, refringente. Este izostructurală cu HfF_4 și ThF_4.

Spre deosebire de celelalte tetrahalogenuri, care se descompun la aer umed, tetrafluorura este foarte stabilă și insolubilă în solvenți donori. Este puțin solubilă în apă, în acizi minerali și hidroxizi la rece; în schimb, este solubilă în soluții apoase de HF și în special în prezență de fluoruri alcaline, datorită formării de fluoruri complexe.

Din soluțiile de $HF\text{-}HNO_3$ cristalizează hidrații $ZrF_4 \cdot H_2O$ și $ZrF_4 \cdot 3H_2O$. Acesta din urmă are o structură octacoordinată cu două punți de F:

$$(H_2O)_3F_3Zr\langle {}^{F}_{F} \rangle ZrF_3(H_2O)_3$$

Existența compușilor $ZrOF_2$ este controversată, iar compușii $ZrOF_2 \cdot 2\ HF \cdot 2H_2O$ și $ZrOF_2 \cdot 2HF$ sînt foarte probabil, de fapt, hidrații $ZrF_4 \cdot 3\ H_2O$ și $ZrF_4 \cdot H_2O$.

Combinațiile cu clorul. Prin reducerea clorurilor superioare cu zirconiu, s-a preparat ZrCl (*Struss* și *Corbett*, 1970) cu o rețea hexagonală.

Între celelalte trei cloruri există, începînd de la ~330°, echilibrul:

$$2ZrCl_3 \rightleftharpoons ZrCl_2 + ZrCl_4$$

și pentru a fi deplasat spre dreapta, trebuie îndepărtați repede vaporii de $ZrCl_4$. La 500° este descompusă triclorura.

Diclorura de zirconiu, $ZrCl_2$, se poate obține după reacția de mai sus, prin descompunerea triclorurei și evacuarea vaporilor de $ZrCl_4$. După unii autori, produsul astfel obținut, conține totdeauna ZrO_2, care rezultă din descompunerea tetraclorurii la $t° > 350°$ pe pereții tubului de reacție, din sticlă.

Diclorura se poate obține în stare mai pură prin reducerea vaporilor de tetraclorură (*Fast*, 1928) sau triclorurii cu zirconiu metalic la 675° (*Swaroop* și *Flengas*, 1965). Este o substanță neagră și strălucitoare.

Încălzită în aer, se aprinde și arde, cu formare de ZrO_2. Cu acizi concentrați, degajă hidrogen rezultînd o soluție incoloră, care dă reacțiile Zr^{IV}. Cu hidroxizi, în special la cald, degajă hidrogen, rezultînd $ZrO_2 \cdot n\ H_2O$, de culoare mai închisă, din cauza zirconiului metalic. Diclorura este practic insolubilă în apă dezaerată, precum și în alcool, eter, benzen etc.

Triclorura de zirconiu, $ZrCl_3$, se poate obține prin încălzirea tetraclorurii de zirconiu cu aluminiu, la 350°, în tub închis, în absența aerului, sau mai bine cu zirconiu metalic la 450°. Este o substanță microcristalină neagră (culoarea brună, pe care o prezintă unele preparate, ar fi datorită hidrolizei). Apa o descompune repede, cu degajare de hidrogen, rezultînd o soluție de culoare cafenie. Prin evaporarea soluției clorhidrice, se separă $ZrOCl_2 \cdot 8\ H_2O$, sub formă de ace albe.

Dacă se introduce substanța solidă în soluții de hidroxizi alcalini, se formează întîi un precipitat galben brun, insolubil în exces de reactiv, care însă se transformă foarte repede în $ZrO_2 \cdot n\ H_2O$.

Soluțiile de $ZrCl_3$ au acțiuni reducătoare, față de $K_3[Fe(CN)_6]$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $Bi(NO_3)_3$ sau față de sărurile de Cu^{II} și Cr^{III}.

Este probabil că $ZrCl_3$ are o structură hexagonal compactă distorsionată de anioni, cu cationii în interstițiile octaedrice, formînd lanțuri infinite $Zr(Cl/2)_6$, în direcția axei *c*.

Tetraclorura de zirconiu, $ZrCl_4$, se prepară numai pe cale uscată, din cauză că hidrolizează foarte ușor.

Se poate prepara în absența aerului, prin acțiunea clorului asupra pulberii de Zr pur, la cald, asupra unui amestec de ZrO_2 și cărbune, la 500°—800°, a carburii și azoturii de zirconiu la cald (v. și dezagregarea baddeleyitei, pag. 761) precum și prin acțiunea unui amestec de vapori de CCl_4 și clor, la 350°—800°, asupra dioxidului:

$$Zr + 2Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4 \quad \Delta H^\circ = -230 \text{ Kcal/Mol.}$$

$$ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4 + 2CO$$

$$ZrC + 2Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4 + C$$

$$ZrO_2 + CCl_4 \longrightarrow ZrCl_4 + CO_2$$

Se mai poate prepara prin trecerea unui curent de clor și CO peste $ZrOCl_2$ anhidră la 450°.

Tetraclorura poate fi purificată (în caz că zirconiul sau dioxidul mai conțineau Fe, Al, Ti, Hf) prin tratare cu $POCl_3$ și separarea prin distilare sau sublimare.

După metoda de preparare, tetraclorura se prezintă sub forma unei mase microcristaline albe, de cristale aciculare incolore sau a unei pulberi albe afînate.

Tetraclorura sublimă la 331° și se topește la 438 ± 1°, sub o presiune de 25 atm. În stare de vapori este monomeră și are o structură tetraedrică. Structura cristalină a $ZrCl_4$ constă din unități octaedrice $ZrCl_6$ distorsionate, cu punți, formînd lanțuri (*Krebs*, 1970) (fig. 13.8).

La aer umed fumegă puternic, datorită hidrolizei. Poate fi însă încălzită la temperaturi ridicate, în hidrogen, oxigen sau azot, fără ca să se descompună. Prin încălzire cu magneziu este redusă la zirconiu metalic (v. *procedeul Kroll* p. 763).

În apă se dizolvă complect, cu degajare mare de căldură, cînd hidrolizează după reacția:

$$ZrCl_4 + 9H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 2HCl$$

Se dizolvă în metanol anhidru, benzen și sulfură de carbon, fără descompunere.

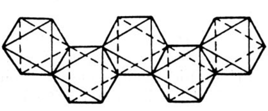


Fig. 13.8. Structura tetraclorurii de zirconiu (catene în zig-zag de octaedri $ZrCl_6$).

Tetraclorura de zirconiu reacţionează cu un mare număr de substanţe organice, care conţin oxigen, formînd cu unele compuşi de adiţie, iar cu altele diferiţi compuşi de substituţie, cu degajare de HCl. Cu PCl_5 şi $POCl_3$ formează compuşii de adiţie, $2ZrCl_4 \cdot PCl_5$ respectiv $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$, care permit separarea zirconiului de unele metale însoţitoare în minerale (Fe, Al, Ti, Hf), prin distilare fracţionată.

Oxocloruri de zirconiu. În literatură se menţionează existenţa unor hidraţi (8, 6, 4, 3 şi 2 H_2O) ai oxoclorurii $ZrOCl_2$ (care nu există în stare anhidră), precum şi compusul $ZrOCl_2 \cdot ZrO_2$ şi hidraţii săi. Existenţa acestora din urmă este nesigură, iar asupra hidraţilor primului compus există păreri contradictorii.

Singurul compus care nu prezintă nici o îndoială şi a cărui structură a fost determinată destul de recent, este $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Acest compus a fost obţinut încă de *Berzelius* (1825), în încercările sale de a prepara $ZrCl_4$ pe cale umedă, dar formularea definitivă a fost dată de *Paijkull* (1873) şi apoi confirmată de o serie de alţi autori.

Acest compus se prepară fie prin dizolvarea tetraclorurii de zirconiu în HCl *conc.*, fie prin dizolvarea acvatului $ZrO_2 \cdot n\ H_2O$, pur şi proaspăt precipitat în HCl şi cristalizare din soluţie a oxoclorurii şi apoi, după spălare cu HCl *conc*, o recristalizare repetată (de aproximativ 10 ori) din HCl *conc.* şi cald.

După condiţiile de cristalizare, se prezintă sub formă de prizme albe, fine, mătăsoase, cristale aciculare incolore, sau cristale lungi cu luciu mătăsos, sub forma unei pîsle.

Prin şederea în aer uscat pierde apă (şi trece în $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$) iar în aer umed devine delicvescentă. Este foarte solubilă în apă. Cercetările mai noi au arătat, că nu s-a putut dovedi existenţa unui oxoion, atît în soluţie cît şi în stare cristalină. Ca şi în cazul bromurii izomorfe, aşa zisa oxoclorură conţine ionul $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, atomii de zirconiu se află într-un pătrat distorsionat şi sînt legaţi prin perechi de punţi hidroxo. Ei sînt legaţi, deasemenea, de patru molecule de apă, astfel că atomul de zirconiu este coordinat de opt atomi de oxigen într-o aranjare dodecaedrică distorsionată.

Combinaţiile cu bromul. Se cunosc trei bromuri de zirconiu care, în funcţie de temperatură, trec una într-alta, după reacţiile:

$$2ZrBr_3 \rightleftharpoons ZrBr_2 + ZrBr_4 \quad (1)$$

$$2ZrBr_2 \rightleftharpoons Zr + ZrBr_4 \quad (2)$$

Dibromura de zirconiu, $ZrBr_2$, se obţine prin încălzirea tribomurii la 390°, într-un tub de sticlă pyrex, în care s-a făcut vid; după îndepărtarea tetraclorurii volatile (1), se introduce azot în tub, pentru păstrarea dibromurii.

Dibromura este o pulbere neagră strălucitoare, care se aprinde la aer.

Tribromura de zirconiu, $ZrBr_3$, se poate obţine prin reducerea tetrabromurii cu hidrogen sau cu zirconiu metalic. În stare pură este o pulbere albastră-neagră. Este izotipă cu $ZrCl_3$, ZrI_3 şi $HfII_3$.

Tribromura reacţionează la temperatura camerii cu piridină, bipiridil fenantrolină, formînd compuşi (de exemplu $ZrBr_3 \cdot 2py$) foarte sensibili la umiditate.

Tetrabromura de zirconiu, $ZrBr_4$, se prepară numai pe cale uscată, fie din elemente şi anume trecînd un curent de hidrogen cu vapori de brom peste zirconiu metalic încălzit, într-o instalaţie de cuarţ şi sublimare în atmosferă de hidrogen şi apoi în vid, sau prin încălzire, la 1200°, într-un aparat de cuarţ, a unui amestec de ZrO_2 pur şi cărbune, în curent de azot, încărcat cu vapori de brom.

Prin sublimarea în vid a produsului brut se obţine tetrabromura pură. Este o substanţă albă cristalină, care sublimează la 357° şi se topeşte la 450° ± ± 1, sub o presiune de 15 Atm. Este higroscopică şi cu apa se descompune.

Tetrabromura este izotipă cu $HfCl_4$ şi $HfBr_4$.

Oxobromuri de zirconiu În literatură se găsesc menţionaţi compuşii $ZrOBr_2 \cdot xH_2O$ ($x = 8$ şi $3{,}5H_2O$) şi $ZrOBr_2 \cdot ZrO_2$ şi 12—hidratul. Existenţa ultimilor doi este nesigură. Compusul $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$ se obţine prin concentrarea unei soluţii de $ZrO_2 \cdot nH_2O$ în HBr, sub forma unei mase de cristale aciculare, sub formă de pîslă. Este solubilă în apă şi alcool. În timp ce la aer umed este delicvescentă, prin şedere în atmosferă uscată sau în vid, pierde apă şi trece în $ZrOBr_2 \cdot 3{,}5H_2O$.

Ca şi clorura, cu care este izomorfă, bromura are aceiaşi structură, conţinînd ionul $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$.

Combinaţiile cu iodul. Se cunosc combinaţiile ZrI_2, ZrI_3 şi ZrI_4, dintre care cea mai importantă este tetraiodura. *Iodurile inferioare* se obţin prin reducerea tetraiodurii cu zirconiu, la cald, după reacţiile:

$$3ZrI_4 + Zr \rightleftharpoons 4ZrI_3$$

$$ZrI_4 + Zr \rightleftharpoons 2ZrI_2$$

Sînt substanţe de culoare neagră, care reacţionează energic cu apă, degajînd hidrogen.

Tetraiodura de zirconiu, ZrI_4, se prepară din elemente şi anume prin încălzirea pulberii de zirconiu cu iod la 200° şi în vid (10^{-6} Torr), şi purificînd apoi produsul prin sublimare la 250° în vid, sau prin acţiunea unui curent de hidrogen, încărcat cu vapori de HI, asupra zirconiului (la 350°) sau asupra carburii (la 490°) şi purificînd apoi produsul obţinut.

Tetraiodura este o substanţă cristalină galbenă, care este colorată în roşu-brun, cînd este impurificată cu iod. Sublimează la 431° şi se topeşte la 499 ± 2°, sub o presiune de 6,3 Atm. Este foarte higroscopică şi de aceea fumegă la aer umed. Se dizolvă în apă, cu reacţie energică, dînd o soluţie care se colorează curînd în galben, dar este puţin solubilă în sulfură de carbon, benzen, şi eter de petrol. Este descompusă pe un filament metalic incandescent, cu depunere de zirconiu, în stare compactă (v. purificarea zirconiului, pag. 764).

Oxoioduri de zirconiu. Se menţionează următorii compuşi: $ZrOI_2 \cdot 8H_2O$, $ZrOI_2 \cdot 5H_2O$, $ZrOI_2 \cdot ZrO_2$ şi $ZrOI_2 \cdot ZrO_2 \cdot 9H_2O$, însă existenţa ultimilor doi este puţin probabilă.

Oxoiodura de zirconiu, $ZrOI_2 \cdot 8H_2O$ se obține prin evaporarea unei soluții de $ZrO_2 \cdot nH_2O$ în HI *conc.* Cristalele care se depun, prin răcirea soluției, sînt spălate cu eter, pentru îndepărtarea iodului. Se prezintă sub formă de ace incolore. Substanța este higroscopică și se descompune după dizolvare în apă.

Deși nu se cunoaște structura, foarte probabil că nu este o oxohalogenură, ci are aceiași constituție ca și compușii respectivi, cu clor și brom.

13.2.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Spre deosebire de titan, zirconiul formează un număr mare de săruri ale oxoacizilor, însă în soluție apoasă, hidrolizează toate și deci nu există ioni Zr^{4+}. De asemenea, este puțin probabilă existența unor compuși de forma $ZrOX_2$ ($X = NO_3^-$, CH_3COO^- etc.) ținînd seamă de structura compușilor $ZrOCl_2$ și $ZrOBr_2$. Atribuirea unor anumite benzi în I.R. sau *frecvența Raman* grupei $Zr{=}O$ numai fiindcă se găsesc și în soluțiile de clorură sau bromură de *zirconil,* nu este de loc concludentă, ținînd seamă de structura acestora din urmă, dovedită de ultimele cercetări.

În cele ce urmează se vor descrie cîțiva dintre cei mai importanți compuși.

Azotați. Lucrările mai vechi indică existența compușilor $Zr(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$, cu $5H_2O$ și $2H_2O$, precum și $Zr(NO_3)_4$ care se obține prin deshidratarea pentahidratului pe acid sulfuric.

Azotatul anhidru, $Zr(NO_3)_4$, se obține numai prin încălzirea la 30° a aductului cu N_2O_5 și N_2O_4, obținut prin reacția:

$$ZrCl_4 + 4N_2O_5 \xrightarrow{t^\circ} Zr(NO_3)_4 \cdot xN_2O_5 \cdot yN_2O_4 + 4NO_2Cl$$

Se prezintă sub formă de cristale incolore, care sublimă.

Hexahidratul, $Zr(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$, cristalizează prin concentrarea în vid (în prezență de P_2O_5 și KOH) a soluției obținute prin dizolvarea $ZrO_2 \cdot nH_2O$ în HNO_3.

Pentahidratul, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ cristalizează, prin concentrarea în vid (în prezență de P_2O_5 și NaOH) a soluției de $ZrO_2 \cdot nH_2O$ în HNO_3 (în domeniul de concentrație între 12,4—13,1% în greutate ZrO_2 și 63,0—70,4% în greutate HNO_3).

Se prezintă sub formă de prizme incolore, foarte higroscopice, foarte solubile în apă.

După unele cercetări mai vechi (*Ruff,* 1924) descompunerea termică are loc în trei trepte: o descompunere neînsemnată la 140° și alta mai puternică la 220° cu pierderea apei de cristalizae. Descompunerea propriuzisă, cu formare de ZrO_2 începe abia între 350° și 400°.

Lucrările mai noi nu menționează și compusul $Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$.

Azotatul acid, $Zr(NO_3)_4 \cdot 2HNO_3 \cdot 4H_2O$, se separă prin adăugare de HNO_3 fumant la azotatul de zirconiu neutru (în domeniul de concentrație de 9,6—8,58%—ZrO_2 și 80—84,8% HNO_3) sub formă de cristale incolore care fumegă puternic.

Azotatul $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, se obține industrial prin tratarea tetraclorurii de zirconiu sau a compusului $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ cu o soluție de HNO_3 și evaporarea pînă la uscare, sub forma unui produs cristalin, stabil în aer și în vid și ușor solubil în apă.

După cum s-a spus mai înainte, este puțin probabil ca să fie un oxoazotat, deoarece nu s-a putut pune în evidență ionul ZrO^{2+}.

Sulfați. Se cunosc sulfatul anhidru $Zr(SO_4)_2$, ca și hidrații cu 4,5 și 7 mol. H_2O, precum și cîțiva sulfați acizi și unele săruri bazice, în care există ioni complecși.

Sulfatul de zirconiu, $Zr(SO_4)_2$, se obține prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra compusului pur cristalizat $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ și îndepărtarea excesului de H_2SO_4 prin încălzirea, la 380°, a sulfatului rezultat. Se prezintă ca o pulbere microcristalină, ușor solubilă în apă. Prin încălzire, deasupra temperaturii de 400°, începe să se descompună, iar la 900° rămîne ZrO_2.

Tetrahidratul, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ cristalizează prin evaporarea unei soluții de $ZrO_2 \cdot xH_2O$ în H_2SO_4 6*M*. Cristalele separate, la răcire, sînt spălate cu alcool și apoi uscate.

Substanța este stabilă în aer și nu pierde apă dacă este păstrată în exicator, pe H_2SO_4.

Aceasta are o structură stratificată cu punți SO_4, în care zirconiul este octocoordinat, de patru molecule de apă și patru atomi de oxigen (de la SO_4) într-o aranjare de antiprismă patratică. În penta- și heptahidrat, compușii conțin ionul binuclear $Zr_2(SO_4)_4(H_2O)_8$, în care zirconiul este coordinat dodecaedric. *(I. J. Bers, W. g. Mumme*, 1971)

Un studiu al solubilității sulfatului de zirconiu în soluții de H_2SO_4, cu conținut crescînd de SO_3 (la 25°) folosind metoda resturilor (M. *Falinski*, 1941) a pus în evidență existența compușilor: $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ și $Zr(SO_4)_2 \cdot$ $\cdot H_2SO_4 \cdot H2O$, ambii cristalini precum și compusul amorf $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4$. Acești sulfați acizi ar putea fi considerați ca fiind de tipul $H_2[Zr(SO_4)_3] \cdot nH_2O$ ($n = 2,1$ și 0), deoarece se cunosc sărurile $M_2^I[Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ (M = Na, NH_4).

De asemenea compusul $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4$ ar putea fi formulat $H_4[Zr(SO_4)_4]$, deoarece se cunosc sărurile $M_4^I[Zr(SO_4)_4] \cdot nH_2O$ (M = Na, K, NH_4).

În literatură se găsesc numeroase date cu privire la sulfații bazici de zirconiu, care adesea sînt contradictorii, datorită diferitelor metode de preparare (prin diluarea încălzirea și dializa soluțiilor sulfaților neutri; prin precipitarea soluției de $Zr(SO_4)_2$, cu alcool, baze sau cu sulfați alcalini; prin adăugarea de H_2SO_4 la soluția caldă apoasă sau clorhidrică de $ZrOCl_2$) spălării și uscării, cristalizării întîrziate, influența substanțelor străine etc.

Acești sulfați bazici conțin coordinate atît grupe SO_4 cît și OH, de exemplu $H_4[Zr_4(SO_4)_6(OH)_8] \cdot 4H_2O$, de la care se cunosc săruri de potasiu și amoniu.

13.2.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Dintre combinațiile complexe ale zirconiului, cele mai bine cunoscute sînt halogenurile complexe. Cum Li_2ZrF_6 și $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ conțin ionul octaedric $[ZrF_6]^{2-}$, ca și $[ZrCl_6)^{2-}$, s-a presupus că toate combinațiile de tipul

$M_2^IZrF_6$, conțin acest anion octaedric. Ori, s-a dovedit că sarea de potasiu K_2ZrF_6 conține unități ZrF_8, datorită unei aranjări dodecaedrice.

În ce privește compușii Na_3ZrF_7 și $(NH_4)_3ZrF_7$, aceștia au structuri diferite în funcție de cation; astfel, în primul compus, ionul ZrF_7^{3-} are o configurație de tip bipiramidă pentagonală, pe cînd al doilea are aceiași configurație ca și ionul TaF_7^{2-} (atomul metalic în centrul unei prizme trigonale, cel de al 7-lea F^- fiind proiectat pe una din fețele reactangulare a prizmei (prizmă trigonală mopiramidată). În soluție apoasă, ionul ZrF_7^{3-} se disociază pentru a da ZrF_6^{2-}.

Se cunosc și o serie de compuși de tipul $M_2^{II}ZrF_8$ (M^{II} = Zn, Cd, Cu, Ni) dar structurile n-au fost încă studiate.

Se cunosc, după cum s-a spus mai înainte, sulfații complecși de tipul $M_2^I[(Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ și $M_4^I[Zr(SO_4)_4] \cdot nH_2O$, ca și azotații complecși $[Zr(NO_3)_6]^{2-}$, dar nu și structurile lor.

Oxalații complecși conțin ionul $[Zr(CrO_4)_4]^{4-}$, cu o structură octacoordinată de tip dodecaedric, ca și compușii ZrX_4 (diars)$_2$, pe care le formează, halogenurile cu unele diarsine, precum și în halogenurile de *zirconil*, care conțin ionul $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$.

Acelaș număr de coordinație opt, însă cu o configurație de antiprizmă pătratică, se întîlnește în acetil acetonatul, $Zr(acac)_4$.

Compusul $Zr(acac)_2Cl_2$ are o configurație octaedrică. (*Von Dreele* și al, 1971)

Se mai cunosc compuși zirconoorganici de tipul $(C_5H_5)_2ZrX_2$, $(C_5H_5)ZrL_3$ ($L = acac^-$) precum și $Zr(C_6H_5CH_2)_4$ și $Zr(C_3H_4)_4$.

13.3. HAFNIUL

13.3.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Hafniul a fost descoperit la sfîrșitul anului 1922, de către *D. Coster* și *G. V. Hevesy*, în Institutul din Copenhaga, prin analiza roentgenografică a unui zircon ($ZrSiO_4$) din Norvegia, în perfect acord cu teoria cuantică a lui Bohr, după care grupa lantanidelor se termină odată cu lutețiu: (Hafniae era numele latin al orașului Copenhaga).

Hafniul este un element tipic litofil, cu un conținut mediu, în scoarța pămîntului, de $2{,}5 \cdot 10^{-3}\%$ (mai răspîndit decît Co, Sn, As, Sb și Ag).

Nu există minerale proprii de hafniu, însă datorită configurației sale electronice și a razei ionice, care are o valoare așa de apropiată de aceea a zirconiului (0,75 și 0,74 Å) — datorită efectului contracției lantanidelor — hafniul se găsește în cantități mici în mineralele de zirconiu (baddeleyită, zircon și varietățile acestuia) fiind mascat de acesta din urmă. Este cel mai bun exemplu pentru o pereche de elemente, strîns înrudite geochimic.

S-a constat că zirconul din pegmatitele granitice este mai bogat în hafniu; de asemenea, zirconul din rocele mai bogate în silice conține mai mult hafniu, decît acelea din rocele mai sărace în silice.

13.3.2. METODE DE OBȚINERE

Deoarece hafniul nu formează minerale proprii și există în natură numai ca însoțitor al zirconiului, minereurile de zirconiu constituite materia primă pentru obținerea hafniului.

Mai întîi, acestea trebuie concentrate, pentru a îndepărta mineralele însoțitoare, folosind în acest scop metodele gravimetrice, electrostatice, electromagnetice și flotație.

Procesul pentru obținerea hafniului cuprinde mai multe etape și anume: 1) Dezagregarea concentratelor și purificarea produsului obținut; 2) Separarea zirconiului de hafniu; 3) Obținerea hafniului metalic și purificarea metalului brut.

1. *Prelucrarea concentratelor* se face, de obicei, pe calea uscată și numai în cazuri rare se folosește dezagregarea pe cale umedă. Metodele folosite sînt acele descrise la obținerea tehnică a zirconiului. Dealtfel, procedeele de dezagregare sînt oarecum în funcție de metodele care se vor folosi la separarea zirconiului de hafniu.

2. *Separarea zirconiului de hafniu* se face prin metodele descrise la zirconiu (v. pag. 761). Metodele cele mai folosite astăzi se bazează pe extracția cu solvenți, distilarea tetraclorurilor și a unor compuși ale acestora, separare cu schimbători de ioni sau cu absorbanți neutri.

În cazul extrației cu eter, se obțin rezultate bune din Zr(Hf)—sulfat, în prezență de NH_4SCN, cînd hafniul se îmbogățește în faza organică (eter etilic cu HSCN). Prin mărirea concentrației $(NH_4)_2SO_4$ în faza apoasă scade gradul de extracție al zirconiului, iar prin mărirea concentrației NH_4SCN, crește gradul de extracție al hafniului, astfel că prin mărirea concentrației ambelor săruri, se îmbunătățește efectul de separare.

Efecte de separare și mai bune se obțin prin folosirea hexonei (metil-isobutilacetonă).

Un complexant, care permite repartiția Zr și Hf între o soluție apoasă acidă și benzen este tenoyltrifluoroacetona (TTA).

O altă posibilitate de separare se bazează pe temperaturile de sublimare diferite ale ambelor tetracloruri, care la presiunea normală sînt 335° pentru $ZrCl_4$ și 319° pentru $HfCl_4$. Folosirea unei coloane cu 10 talere a dus numai la o slabă îmbogățire a Hf în sublimat. Echilibrele se stabilesc, probabil, numai la limitele fazelor (solid/g) nu însă între acestea și interiorul cristalelor $Zr(Hf)Cl_4$.

Dintre aducții $Zr(Hf)Cl_4$ cu compuși ai fosforului sînt de preferat cei cu $POCl_3$ (față de cei cu PCl_5), datorită punctului de fierbere mai scoborît și a stabilității termice mai mari. Compusul $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$ are $P_f = 360°$, iar cel de Hf, 355°. Dintr-un preparat care conține 2,5% Hf (raportat la Zr) folosind o coloană (corespunzînd la 50 talere) după distilare a 40% din cantitatea totală, rezidiul conține mai puțin de 0,2% Hf.

Această metodă ar cîştiga mult în importanţă, dacă s-ar putea recupera din nou cu un randament foarte bun, $Zr(Hf)Cl_4$ din $3Zr(Hf)Cl_4 \cdot 2POCl_3$ pentru ca să poată fi folosite în *procedeul Kroll* la obţinerea, separat a celor două metale.

Separarea se poate face cu schimbători de ioni. Astfel, folosind răşina cationică Dovex 50, zirconiul este mai puternic fixat decît hafniul.

S-au folosit şi absorbanţi neutri ca silico-gelul, care din metanol absoarbe mai puternic $ZrCl_4$ decît $HfCl_4$.

3. *Prin aceste metode de separare a Zr de Hf*, se poate ajunge final la produse de îmbogăţire de 100%. Totuşi se întîlmpină dificultăţi la obţinerea Hf prin reducerea combinaţiilor sale din cauza unor cantităţi mici de impurităţi, astfel încît hafniul brut trebuie purificat.

Hafniul se obţine prin reducerea tetraclorurilor, oxidului şi chiar a fluorosilicatului cu Na sau Ca, respectiv Mg. Cum purificarea metalului brut se face exlusiv prin disocierea termică a tetraiodurii, acest procedeu necesită o purificare prealabilă a Hf brut, deoarece o serie de impurităţi, care provin parţial din minereu (Fe, Al, Si, Th), parţial din reactivii folosiţi, formează ioduri volatile, care se vor depune odată cu hafniul. De asemenea, urme de aer în aparatură vor conduce la formarea de oxid şi azotură de Hf. De aceea, materia primă (tetraclorură, oxid, hexafluorohafniatul), care apoi redusă la metal, trebuie să fie supusă mai întîi unui proces de purificare. În acest caz, fluorosilicatul nu este indicat la dezagregare, deoarece în procesele de purificare nu se poate evita separarea de silice. În cazul cînd se foloseşte $K_2[HfF_6]$, trebuie mai întîi transformat în oxid. După o serie de operaţii, de altfel destul de complicate, se ajunge final la $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, care, prin calcinare, trece în HfO_2, iar acesta este redus cu Na, Mg sau Ca.

Metalele (Na, Ca, Mg) folosite pentru reducere, trebuie să fie purificate, în prealabil, printr-o nouă sublimare.

După unii cercetători (*J. H. de Boer* şi *I.D. Fast* (1930) reducerea oxidului cu Ca şi Na dă rezultate mai bune decît cu Mg şi Na. Metalul astfel obţinut este purificat mai departe prin clorurare şi reducerea tetraclorurii cu Na la 850°.

Purificarea definitivă a hafniului brut se face, după cum s-a spus mai sus, prin discocierea termică a tetraiodurii, în aparatura descrisă la titan (v. p. 742) şi la zirconiu (c. pag. 764).

Aparatul este menţinut la temperatura de 400°—600°, iar filamentul de W este încălzit la 1750°. Dacă hafniul depus pe filament are o densitate de numai 13,1 g/cm³ şi nu este suficient de ductil, atuncii se face o nouă clorurare a bastoanelor de Hf, şi se separă $HfCl_4$ prin resublimare în curent de hidrogen la 400°, de cantităţile mici de WCl_6 şi WCl_4 (provenite din filamentul de W). După reducerea clorurii cu Na resublimat, hafniul este supsus din nou purificării prin *procedeul Van Arkel* şi *De Boer*, şi aceste operaţii sînt repetate, pînă cînd se obţine un metal ductil şi cu densitatea 13,31. În urma studiilor experimentale s-a constatat că ductilitatea Hf, depinde de temperatura filamentului de W, cele mai bune rezultate obţinute la 1322°.

Hafniul foarte pur se prepară numai în cantităţi mici prin *procedeul Van Arkel — de Boer*, necesare în scopuri ştiinţifice.

Industrial, hafniul se obține după *procedeul Kroll*, prin reducerea tetraclorurii cu Mg sau Na, în atmosferă de Ar sau He. Buretele de Hf, astfel obținut, este topit în creuzet din grafit sau din carburi de Ti, Zr, Hf, Th, în atmosferă de gaz inert, iar topitura este turnată în forme de grafit. Prin acest procedeu se obține un metal ductil, care poate fi bine prelucrat.

13.3.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Hafniul pur, în stare compactă, are luciu puternic și se aseamănă cu zirconiul; este foarte plastic, se forjează și se laminează ușor, întrecînd întrucîtva zirconiul. După prelucrarea la rece, rezistența mecanică a hafniului crește mai mult decît aceea a zirconiului.

La temperatura camerii, hafniul are o rețea hexagonală foarte apropiată de o structură hexagonală compactă ($c/a = 1{,}587$, față de 1,633 pentru rețea hexagonală compactă ideală). Poziția și aranjarea atomilor de Hf, este întocmai ca la magneziu.

Din variația rezistivității electrice cu temperatura (asemănător cu Zr) s-a tras concluzia că deasupra temperaturii de 1502° ar exista o altă modificație, care prin analogie cu $\beta-Zr$ ar avea o structură cubică centrată.

Densitatea hafinului foarte pur, determinată picnometric și din datele roentgenografice, are aceiași valoare 13,31 gcm^3.

Punctul de topire este de 2222° $\pm$ 30°, Hafniul conduce bine curentul electric, iar la 0,3°K prezintă fenomenul de supraconductivitate. Ca toate metalele tranziționale (cu nivelul d- incomplet) este paramagnetic.

Potențialul normal la 25°, (raportat la electrodul normal de hidrogen) calculat din date termodinamice, are valoarea $E_o = -1{,}70$ V pentru: $Hf = Hf^{4+} + 4e^-$

Din punct de vedere chimic se aseamănă cu zirconiul. La temperatură ridicată absoarbe hidrogen și formează un produs care, în stare uscată, conține mai puțin hidrogen decît ar corespunde formulei HfH_2, probabil o soluție solidă de hidrogen în Hf. După *Fast* (1940), la temperaturi ridicate hafniul ar forma cu hidrogenul hidruri casante.

Hafniul se acoperă în aer cu o peliculă foarte fină de oxid, care îl protejează pînă la 200°; la temperaturi mai ridicate este atacat. Prin încălzire în oxigen sau în prezență de vapori de apă, se formează oxidul. La temperatură ridicată reacționează cu azotul și carbonul formînd azotură și carbură. Încălzit în curent de clor se aprinde. Hafniul este atacat de acidul fluorhidric, apa regală și de fluoruri alcaline în stare topită.

13.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Datorită ductilității, punctului de topire ridicat și proprietății de a emite puternic electroni, hafniul se întrebuințează ca filament în lampi electrice, în tuburile electronice, în redresori și drept catod în tuburile de raze X.

Aliajele hafniului cu Ni, Cu, Ag, Mn, Fe, Cr, Co, prezintă un interes tehnic tot mai mare. Adăugarea unor cantităţi mici (pînă la 0,5%) în topitura metalică, măreşte rezistenţa termică a aliajelor de nichel. Se întrebuinţează ca adaos la oţelurile inoxidabile şi la plăci blindate.

Hafniul, alături de titan şi zirconiu, este un metal al tehnicii moderne, folosit în turboreactoare, rachete etc..

Datorită secţiunii mari de captură a neutronilor este folosit sub formă de bare în tehnica nucleară.

Dioxidul de hafniul este folosit în fabricarea unor sticle speciale; împreună cu SiO_2 şi MgO_2 se întrebuinţează la obţinerea unor mase refractare, emailuri şi glazuri. În cantităţi mici de 0,1—3% HfO_2 împiedică recristalizarea metalelor greu fuzibile ca Mo, W, Ta. Dioxidul de puritate 99,5% este întrebuinţat drept catalizator pentru dehidrogenarea şi deshidratarea alcoolui etilic. Un amestec de HfO_2 şi SiO_2 este folosit la prepararea compuşilor aromatici şi a celor cu catenă laterală, la acilarea tiofenului etc.

Prin electroliza sărurilor de hafniu topite, hafniul se aliază cu metalul, din care este făcut catodul şi formează eutectice relativ uşor fuzibile, care conţin pînă la 40% Hf.

13.3.5. COMBINAŢIILE HAFNIULUI

Deşi chimia hafniului a fost mai puţin studiată decît aceea a zirconiului, totuşi atît cît se cunoaşte ea diferă foarte puţin.

În cazul acestui element stabilitatea halogenurilor în stări de oxidare inferioară este şi mai redusă. Astfel, nu se cunosc decît HfI_3 şi HfCl, în stare solidă, care însă se descompun cu apa.

Deşi HfO_2 este mai bazic decît ZrO_2, totuşi compuşii hafniului hidrolizează şi este puţin probabil ca să existe ioni Hf^{4+} chiar în soluţii puternic acide. Sînt unele indicaţii că în soluţii concentrate de $HfCl_4$ există ionul $[Hf_4(OH)_8(H_2O)_6]^{8+}$ întocmai ca în cazul zirconiului şi că nu există ionul hafnil HfO^{2+}.

13.3.5.1. **COMPUŞI CU HIDROGENUL**

Sistemul hafniu-hidrogen, are o strînsă asemănănare cu sistemul Zr—H, cu următoarele caracteristici: *faza* α (hexagonală compactă) are un domeniu foarte limitat, probabil nu mai mare de $HfH_{0,02}$, la temperatura camerii. Izotermele pînă la 870°C nu indică existenţa unei *faze* β. Aceasta se datorează probabil temperaturii foarte ridicate de transformare a modificaţiei hexagonale a Hf în modificaţia cubică centrată. Celelalte faze observate sînt *faza* δ (c.f.c.) care există la temperatura camerii în domeniul $HfH_{1,63}$ la $HfH_{1,81}$, în care parametrul reţelii (a_0 = 4,680 Å) pare că nu se schimbă.

Prin transformarea în faza ε (tetragonală cu fețe centrate) distanța cea mai apropiată între atomii metalici scade la 3,270 ± 0,003 Å, în rețeaua tetragonală, comparată cu 3,309 Å, în faza cubică. Volumul celulei elementare în *faza* ε, totuși este mai mare decît acela al *fazei* δ.

13.3.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

În sistemul $Hf-O_2$ se cunosc precis dioxidul HfO_2 și acvatul respectiv $HfO_2 \cdot xH_2O$. Se mai menționează formarea compusului HfO, în arcul electric, caracterizat prin spectrul său (între 6 350 Å și 3350 Å) foarte asemănător cu al compușilor respectiv de Ti și Zr.

Dioxidul de hafniu HfO_2 se obține prin calcinarea acvatului, oxoclorurii și sulfatului. În stare pură se obține prin precipitarea acvatului cu amoniac, dintr-o soluție de $HfOCl_2$ și calcinarea ulterioară a acestuia.

În afară de modificația monoclinică, izomorfă cu modificația respectivă a zirconiului (baddeleyta) ar exista și o modificație tetragonală, care rezultă prin descompunerea termică a sulfatului.

S-a constatat că HfO_2 care conține 5% CeO_2 cristalizează într-o rețea cubică de tip CaF_2. În ce privește punctul de topire se pare că valoarea 2780°C este cea mai exactă. Dioxidul de hafniu reacționează la 500° cu HF anhidru formînd HfF_4, iar prin încălzire la ~ 2000°C cu grafit dă carbura de hafniu. Dioxidul are o serie de întrebuințări în industrie (v. Întrebuințări, pag. 788).

Acvatul, $HfO_2 \cdot xH_2O$, se obține prin precipitarea cu amoniac sau hidroxizi alcalini (fără CO_2), a soluțiilor apoase ale sărurilor de hafniu.

Se cunoaște $SrHfO_3$, numit hafniat, care se obține prin încălzirea întîi la 800° și apoi la 1400° a unui amestec fin pulverizat de $SrCO_3$ și HfO_2.

Este probabil un oxid mixt, deoarece din determinările roentgenografice rezultă că are o structură de tip *perovskită*.

13.3.5.3. COMPUȘI CU SULFUL ȘI SELENIUL

Cu sulful se cunosc fazele: HfS_3, HfS_2, Hf_2S_3, Hf_3S_4, HfS și Hf_2S.

Compusul HfS_3, izostructural cu ZrS_3 este un semiconductor diamagnetic.

Disulfura, HfS_2, care se prepară ca și TiS_2, și ZrS_2, din elemente, în prezența vaporilor de iod (reacție chimică de transport) cristalizează într-o rețea hexagonală tip CdI_2. Este un semiconductor de tip *n*.

Sulfura nestoichiometrică, cu compoziție aproximativă Hf_3S_4, cu suprastructură de tip NaCl (domeniu de omogenitate $HfS_{1.3}-HfS_{1.4}$) se obține din cantitățile corespunzătoare de Hf și S, încălzite în vid, la 400° și apoi la 800°—870°.

Mono și *subsulfura de hafniu* (HfS, Hf_2S) au fost preparate prin încălzirea la 500° a amestecurilor de Hf(99,9%) și S(99,999%) în proporțiile respective, în tub Vycor închis (10^{2-} torr). Probele sînt apoi topite, în arc electric și reîncălzite la 1450°, în vid. înalt (10^{-6} torr), în creuzete de W.

HfS are o structură hexagonală de tip WC (ordonată sau dezordonată).

Pentru Hf_2S, determinările roentgenografice pe proba $HfS_{0,50}$, au indicat o structură hexagonală ($c = 11,7882 \pm 0,0006$ Å; $a = 3,3736 \pm \pm 0,00015$Å).

Cu seleniul se cunosc compușii: $HfSe_3$, $HfSe_2$, HfSe și Hf_2Se.

$HfSe_3$, izostructurală cu $ZrSe_3$, HfS_3, ca și $HfSe_2$ sînt semiconductori.

Monoseleniura, HfSe, are o structură dezordonată de tip NiAs, iar Hf_2Se o structură hexagonală de tipul *anti*—2 *s*(*a*)—NbS_2.

13.3.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL ȘI FOSFORUL

Compușii hafniului cu azotul. Hafniul are o mare capacitate de absorbție pentru azot, solubilitatea acestuia în hafniu fiind probabil mai mare decît în zirconiu metalic. Dacă la temperatura camerii se acoperă cu o peliculă de gaz, care poate fi complect îndepărtată la temperaturi mai ridicate, în schimb la o concentrație mai mare de atomi de azot la suprafața hafniului și la cald se formează azotura de hafniu.

Azotura de hafniu, HfN, poate fi obținută în stare pură prin încălzirea la 1100°—1000° a metalului pur, fin divizat, într-un amestec de azot și hidrogen. Azotura fiind pulverizată și presată (sub o presiune de 2000 Kg/cm^2 sub formă de bare, este încălzită la 2300°, în curent de azot. Materialul astfel obținut este sfărămat, presat și sinterizat, de mai multe ori. Barele astfel obținute sînt apoi sinterizate, într-o aparatură specială, în azot pur, pînă aproape de punctul de topire, cînd se volatilizează eventualele impurități cu puncte de fierbere mai scoborîte.

În afară de procedeul sinterizării, mai poate fi folosit pentru prepararea azoturii și procedeul depunerii pe un filament metalic (W, Pt, Mo, Re) incandescent, ca suport, în urma reacției dintre un amestec de hidrogen, azot și vapori de $HfCl_4$. Azotura se depune, pe filamentul incandescent, în stare pură, în anumite condiții, chiar în formă cristalină. Cu cît temperatura filamentului este mai ridicată cu atît mai ușor, se formează straturi monocristaline, perfect netede. Este un compus interstițial cu o rețea cubică, de tip NaCl, care se topește la 3307°C.

Compuși cu fosforul. Cercetările pe cale chimică și roentgenografică pe diferite probe obținute din hafniu și fosfor au condus la stabilirea următorilor compuși în sistemul Hf—P: Hf_3P, Hf_2P, Hf_3P_2, HfP și HfP_2.

Subfosfura Hf_3P are ca și Zr_3P, o structură de tip Ti_3P (v. pag. 750).

Subfosfura Hf_2P are o structură de tip Ta_2P, în care rețeaua, formată prin unirea atomilor coplanari, constă în ambele planuri din triunghiuri, patrulatere și pentagoane. Poligoanele mari sînt ocupate de atomi metalici. Prismele trigonale formate exclusiv de atomi metalici sînt ocupate de atomii de fosfor. În structura Ta_2P există și prisme trigonale mari cu atomi de fosfor în două colțuri. Acestea sînt ocupate de atomii de fosfor care, însă, se află aproape de latura rectangulară a prismei formate de cei patru atomi metalici. Faza Hf_3P_2 are o compoziție cuprinsă între Hf_2P și HfP.

Monofosfura, HfP, are o structură de tip TiP (V. pag. 751) iar difosfura, HfP_2, are ca și difosfurile de titan și de zirconiu, o structură de tip $ZrAs_2$.

13.3.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Carburi. *Carbura de hafniu*, HfC, se poate prepara, ca și azotura, atît prin procedeul sinterizării, cît și prin procedeul depunerii pe filament metalic.

În cazul primului procedeu amestecul intim de HfO_2 fin divizat și negru de fum (100% cu 15–20% sub cantitatea teoretică) este încălzit, în atmosferă de hidrogen. Carbura, astfel obținută, este sinterizată ca și azotura (pulverizare, presare sub formă de bare și încălzire la temperatura de 2500°–3000°, apoi sfărmare, presare și încălzire, operații repetate de cîteva ori).

În cel de al doilea procedeu se aduce la incandescență un filament (0,05 mm ⌀) de Wolfram într-o atmosferă de vapori de $HfCl_4$, hidrogen pur (fără azot) și o hidrocarbură (metan, acetilenă sau toluen), cînd se depune carbura, în stare foarte pură:

$$HfCl_4 + CH_4 + H_2 \rightleftharpoons HfC + 4HCl + H_2$$

Temperatura cea mai favorabilă depunerii este de 2100°–2500°.

Carbura de hafniu este un compus interstițial, cu o rețea tip NaCl (a = 4,69 Å); are o culoare cenușie și luciu metalic și este foarte bună conducătoare de electricitate. Se topește la 3887°.

Siliciuri. În literatură sînt indicați următorii compuși: Hf_3Si, Hf_5Si_3, Hf_2Si, Hf_3Si_2, HfSi și $HfSi_2$.

Compusul Hf_5Si_3 se obține, cu o structură tip W_5Si_3, numai în *fazele Nowotny* (T_5M_3X, în care T = Hf, M = Si, X = C sau N), iar faza Hf_2Si se întîlnește numai în fazele E (M_2M_1Si, în care M_2 = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn; iar M_1 = Fe, Co, Ni, Cu) ca de exemplu HfFeSi, HfCoSi, HfNiSi, HfCuSi.

Compusul Hf_3Si are o structură tip Ti_3P (ca și cei de titan și zirconiu).

Siliciura Hf_3Si_2 (ca și Zr_3Si_2) este izomorfă cu U_3Si_2.

Monosiliciura, HfSi, (ca și TiSi și ZrSi) are o structură ortorombică de tip FeB (v. pag. boruri).

Disiliciura, $HfSi_2$, care se prepară ca și compusul respectiv de zirconiu, are aceiași structură, de tip $TiSi_2$.

13.3.5.6. COMPUȘI CU BORUL

Diborura de hafniu, se obține prin procedeul depunerii lăsînd să reacționeze vapori de $HfCl_4$, BCl_3 și hidrogen pe un filament de Wolfram încălzit la 1900°–2700°. Se obține astfel un strat aderent compact, format din agregate de cuburi mici cu aspectul fierului.

Ca și ZrB_2, are o structură de tip AlB_2. *Borura de hafniu* are un caracter metalic pronunțat, în special o conductivitate electrică ridicată. Se topește la 3077°.

Deși raza atomului de hafniu este apropiată de aceea a atomului de zirconiu, totuși nu formează o dodecaborură.

13.3.5.7. COMPUȘII CU HALOGENII

Pînă în prezent se cunosc combinații de tipurile: HfX (clorura), $HfCl_{2,5}$, HfI_3 ($HfI_{3,0} - HfI_{3,5}$) și HfX_4(X = F, Cl, Br și I).

În afară de acestea mai există combinațiile $HfOF_2$, $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ și $HfOBr_2$, numit impropriu halogenuri de hafnil. Cum încă nu s-a dovedit existența ionului HfO^{2+}, iar combinațiile respective de zirconiu au o altă structură, foarte probabil aceiași situație este și în cazul hafniului.

Combinațiile cu fluorul. Nu se cunoaște decît *tetrafluorura*, HfF_4, care se obține, ca și compusul de zirconiu, prin descompunerea termică, la 500°C, a combinației $(NH_4)_2[HfF_6]$, în curent de azot:

$$(NH_4)_2[HfF_6] = HfF_4 + 2NH_4F$$

Se prezintă sub formă de cristale incolore, cu o rețea monoclinică avînd parametrii: a = 11,68, b = 9,84, c = 7,62 KX, β = 126°,5′ (*Zacharisen*, 1949).

Este izomorfă cu ZrF_4. Densitatea dedusă din datele roentgenografice este 7,13 g/cm³.

În literatura mai veche se mai menționează că prin dizolvarea dioxidului în HF și cristalizare se obține o substanță, căreia — prin analogie cu compusul respectiv al zirconiului, i se atribuie formula $HfOF_2 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$. De fapt acesta este $HfF_4 \cdot 3H_2O$, analog compusului de zirconiu, dar cu o structură diferită (lanțuri de unități $HfF_4(H_2O)$ legate prin patru atomi de fluor în punte).

Combinațiile cu clorul. Din reacția între $HfCl_4$ și hafniu metalic rezultă HfCl (cu o rețea hexagonală), cu proprietăți metalice și diamagnetică (Struss, 1970). Se mai cunosc tetraclorura și oxoclorura $HfOCl_2 \cdot 8\,H_2O$.

Tetraclorura de hafniu, $HfCl_4$, se prepară prin încălzire la $\sim$1200° a unui amestec de HfO_2 și cărbune într-un curent de clor, care conține vapori de S_2Cl_2 sau mai bine prin încălzire la 250° a carburii de hafniu în curent de clor uscat. Se purifică prin refluxare cu 0,5—2% S sau clorură de sulf și prin distilare ulterioară.

Tetraclorura este o substanță albă, care dă o topitură incoloră. Este izotipă cu $ZrBr_4$ și $HfBr_4$. Sublimă la 317° și datorită tensiunii de vapori diferite de aceea a $ZrCl_4$, se poate separa Hf de Zr. Prin încălzire cu azot și hidrogen la 1900°—2700°, formează azotură și se degajă HCl.
Cu PCl_5 și $POCl_3$ formează aducți analog $ZrCl_4$, care sînt folosiți la separarea celor două metale.

Oxoclorura $HfOCl_2 \cdot 8\,H_2O$, se obține prin dizolvarea $HfO_2 \cdot n\,H_2O$ în HCl concentrat și răcirea soluției concentrate, cînd se separă sub formă de cristale aciculare.

Solubilitatea acestui compus în acid clorhidric variază cu creșterea concentrației acidului clorhidric și anume la început scade puternic și apoi încet.

Combinațiile cu bromul. *Tetrabromura de hafniu*, $HfBr_4$, se prepară prin încălzirea la 700°—800° a unui amestec intim de HfO_2 și cărbune de zahăr (în exces) într-o atmosferă de azot încărcată cu vapori de brom. Se purifică prin sublimare de trei ori și se păstrează în tub închis în atmosferă

de azot. Este o substanță albă, cristalină care sublimează la 400° (la presiune normală) și de dizolvă ușor în apă cu descompunere.

Oxobromura de hafniu, $HfOBr_2$, se obține prin dizolvarea $HfO_2 \cdot nH_2O$ în acid bromhidric și evaporarea cu grijă a soluției, cînd se separă cristale aciculare strălucitoare. Este foarte solubilă în acid clorhidric, însă odată cu creșterea concentrației acidului, scade repede și solubilitatea.

Combinațiile cu iodul. *Tetraiodura de hafniu*, HfI_4, se prepară ca și ZrI_4 din elemente la cald. Se prezintă sub formă de cristale galbene.

În afară de HfI_4 există și HfI_3, care se obține prin reducerea tetraiodurii cu hafniu la cald. Este izotipă cu $ZrCl_3$, $ZrBr_3$ și ZrI_3. Această fază are o tendință accentuată pentru nestoichiometrie, compoziția variind de la $HfI_{3,0}$ la $HfI_{3,5}$.

Pe baza unor cercetări mai noi s-a ajuns la concluzia că nu există alte faze corespunzătoare unor ioduri inferioare (*Struss, Corbett*, 1969).

13.3.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Se cunosc o serie de săruri ale oxoacizilor, care însă în soluție apoasă hidrolizează și nu este sigură existența ionului HfO^{2+}.

Azotați. În afară de $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, care se obține ca și compusul de zirconiu, prin evaporarea unei soluții de $HfCl_4$ sau $HfOCl_2 \cdot 8\ H_2O$ în HNO_3, se mai cunoaște și compusul $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$.

Sulfați. *Disulfatul de hafniu*, $Hf(SO_4)_2$ se prepară prin acțiunea acidului sulfuric fumant asupra tetraclorurii sau prin evaporarea cu acid sulfuric concentrat a unei soluții de HfO_2 în HF 40%. Excesul de acid sulfuric nu se poate îndepărta decît la cald, cînd însă are loc și descompunerea parțială a sulfatului (500°).

Din de*bye-gramele* sulfatului, încălzit la ~ 500°, s-a ajuns la concluzia că rețeaua are dimensiuni identice cu aceea a sulfatului de zirconiu.

S-a observat că prin adăugarea de acid sulfuric la o soluție de sulfat de hafniu scade solubilitatea; dacă însă conținutul de SO_3 depășește 60%, atunci solubilitatea crește, datorită formării compusului $[H_2[Hf(SO_4)_3]$ care este mai solubil decît cel de zirconiu. Tetrahidratul, $Hf(SO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$ se obține prin dizolvarea în apă a sulfatului anhidru.

13.3.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Ca și în cazul zirconiului se cunosc fluoruri complexe:

$K_2[HfF_6]$, $(NH_4)_2[HfF_6]$, $K_3[HfF_7]$ și $(NH_4)_3[HfF_7]$

care probabil au aceiași structură ca și compușii respectivi de zirconiu.

Hexafluorohafniatul de potasiu se prepară prin adăugare de KF (nu în exces) la o soluție de HfF_4, sub formă de cristale incolore, monoclinice.

Prin adăugarea unui exces de KF se obține heptafluorohafniatul de potasiu.

Hexafluorohafniatul de amoniu: se prepară prin cristalizarea la răcirea unei soluții calde de $HfO_2 \cdot nH_2O$ (proaspăt precipitat) în cantitatea calculată

de NH_4HF_2. Solubilitatea acestui compus este mai mare decît aceea a compusului respectiv de zirconiu, ceea ce a permis instituirea uneia dintre primele metode de separare a zirconiului de hafniu, prin cristalizare fracționată.

Prin dizolvarea acvatului $HfO_2 \cdot nH_2O$ într-o soluție caldă de NH_4HF_2 (în exces) și răcire, cristalizează heptafluorohafniatul de amoniu, care este izomorf cu compusul respectiv de zirconiu și mai solubil decît acesta din urmă.

Se cunosc și unii sulfați complecși, ca de exemplu $[K_4[Hf(SO_4)_4] nH_2O$, care se separă cantitativ prin precipitarea unei soluții de sulfat de hafniu cu sulfat de potasiu în exces. Acesta este mai solubil în apă decît compusul respectiv de zirconiu.

În literatură se menționează că prin tratarea unei soluții de sulfat de hafniu cu sulfat de amoniu și evaporare cristalizează compusul $(NH_4)_4[Hf(SO_4)_6(OH)_8] \cdot nH_2O$, iar după cîtva timp, cristalele care se separă au o compoziție care corespunde la $(NH_4)_4[Hf(SO_4)_4] \cdot 5H_2O$. Probabil că, la început, din cauza hidrolizei se separă compusul bazic, în timp ce soluția se îmbogățește în acid sulfuric și după aceea se separă sulfatul complex neutru.

Din soluția, obținută prin dizolvarea a 1 mol $HfO_2 \cdot nH_2O$ în 4 mol $H_2C_2O_4$ și neutralizare cu KOH, cristalizează, în vid, compusul $K_4[Hf(C_2O_4)_4]$. Compusul respectiv de amoniu se prepară în mod analog, neutralizînd însă soluția cu NH_4OH.

Ca și în cazul zirconiului se cunoaște un acetilacetonat, $Hf(acac)_4$, care se obține prin recristalizarea decahidratului, din acetilacetonă, la 40°. Decahidratul se prepară prin tratarea unei soluții de $HfOCl_2$ (în apă răcită cu ghiață) cu acetilacetonă proaspătă și o soluție de Na_2CO_3 10%. Probabil că acetilacetonatul anhidru are aceiași structură ca și cel de zirconiu.

Se mai cunosc compușii Hf $(acac)_2X_2$ și $Hf(acac)_3X$. Și la hafniu au fost obținuți compuși de tipul HfX_4 $(diars)_2$, foarte probabil cu aceiași structură ca cei de zirconiu.

Se mai cunosc și compușii $(C_5H_5)_2HfX_2$ și $(C_5H_5)HfL_3 \cdot$ (L = acac$^-$).

14

GRUPA V B
(V, Nb, Ta)

Caractere generale. Din această grupă fac parte elementele vanadiu, niobiu şi tantal, cu următoarea configuraţie electronică a ultimelor nivele: $(n-1)d^3ns^2$ pentru V şi Ta, iar $(n-1)d^4ns^1$ pentru Nb, diferenţă care nu are nici un efect evident în chimia acestor metale. Ca şi elementele din grupa anterioară şi acestea prezintă proprietăţi caracteristice metalelor tranziţionale (tabelul 14.1).

Tabelul 14

Proprietăţile fizice ale metalelor din grupa V B

Element / Proprietate	Vanadiu V	Niobiu Nb	Tantal Ta
Numărul atomic (Z)	23	41	73
Masa atomică	50,942	92,906	180,948
Compoziţia izotopică (%)	51(99,76) 50(0,24)	93(100)	181(99,99) 180(0,01)
Configuraţia electronică	$[Ar]3d^34s^2$	$[Kr]4d^44s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$
Structura cristalină	c.c.	c.c.	c.c.
Volumul atomic la 20° ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	8,35	10,8	10,9
Densitatea la 20° ($g \cdot cm^{-3}$)	6,11	8,4	16,6
Raza metalică (Å)	1,34	1,46	1,46
Raza atomică covalentă (Å)	1,224	1,349	1,343
Raza ionică (Å)			
M^{5+}	0,59	0,69	0,68
M^{4+}	0,67	0,74	–
Duritatea (Scara Mohs)	6	6	6
Temperatura de topire (°C)	1890 ± 10	2500	2996
Temperatura de fierbere (°C)	3450	3300	5425
Căldura specifică la 20° ($cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,120	0,065	0,036
Rezistivitatea la 0°C $\mu\Omega \cdot cm$	20,9	13,2	12,4

Tabelul 14 (continuare)

Element / Proprietate	Vanadiu V	Niobiu Nb	Tantal Ta
Electronegativitatea			
(Pauling)	1,45	1,23	1,33
(Allred—Rochow)	1,63	—	—
Potențialul de ionizare (eV)			
$M \longrightarrow M^{+} + e^{-}$	6,75	6,77	6
$M^{+} \longrightarrow M^{2+} + e^{-}$	14,65	13,5	
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + e^{-}$	29,31	28,1	22,3
$M^{3+} \longrightarrow M^{4+} + e^{-}$	48	38,3	33,1
$M^{4+} \longrightarrow M^{5+} + e^{-}$	65,2	49,5	45
Potențialul normal la 25° (E_0) în V			
M^{5}/M		−0,6	−0,75
Abundența elementelor în scoarța terestră în % de greutate (Parametri Clark)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Toate trei sînt metale grele, cu o structură cristalină cubică centrată, cu puncte de topire ridicate, ductile maleabile și foarte rezistente la acțiunea agenților chimici.

În timp ce niobiul și tantalul se aseamănă foarte mult între ele, datorită valorilor apropiate ale razelor lor atomice și ionice, ambele se deosebesc mult de vanadiu. O caracteristică a Nb și Ta este de a forma legături metal-metal în unele din combinațiile lor.

Avînd orbitali *d* incomplet ocupați, aceste elemente pot forma compuși în toate stările de oxidare de la II pînă la V, trecerea de la o stare la alta avînd loc destul de ușor.

În cazul vanadiului starea de oxidare cea mai importantă și totodată cea mai stabilă este IV. Astfel V^{III} este oxidat la V^{V}, chiar de oxigenul molecular, iar V^{V} este redus la V^{IV} de către reductori blînzi. În schimb, în cazul niobiului și tantalului starea de oxidare cea mai importantă este V, care însă este foarte asemănătoare cu aceea a nemetalelor tipice, existînd sub diferite specii anionice.

Cei mai importanți compuși simpli ai acestor două elemente, halogenurile și oxohalogenurile, sînt volatile și hidrolizează ușor.

Cea mai mare tendință de a forma compuși în stări de oxidare inferioare o prezintă vanadiul, însă sînt mult mai puțin stabile (exceptînd V^{IV}). În soluții apoase, în absența agenților complexanți V^{III} există sub forma ionului $[V(H_2O)_6]^{3+}$, de culoare albastră, însă ele se oxidează ușor la aer. Și mai sensibile la aer sînt soluțiile apoase de culoare violetă ale V^{II}, care se obțin, în mod obișnuit prin reducerea, pe cale electrolitică sau cu zinc, a soluțiilor

acide ale V^{IV}. În cazul niobiului și tantalului, stabilitatea compușilor în stările de oxidare inferioară este cu mult mai redusă.

Pe de altă parte, în ce privește halogenurile inferioare, unele dintre ele sînt compuși nestoichiometrici, iar multe sînt compuși cu atomi metalici *cluster* (structură poliedrică fără atom central).

Toate trei metalele, dar în special vanadiul, au tendința de a forma combinații complexe în diferite stări de oxidare.

14.1. VANADIUL

14.1.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Acest element a fost descoperit în 1830 de *Sefström*, într-un mineral din Suedia și i-a dat numele de Vanadiu (de la *Vanadis*, al doilea nume al zeiței scandinave *Freia*). De fapt în 1801, mineralogul *A.M. Del Rio* a observat prezența unui element nou într-un mineral de plumb din Mexic (pe care l-a numit *erytroniu* sau *pancromiu*, datorită colorațiilor unor compuși ai acestuia sub acțiunea acizilor), dar curînd după aceea a revenit asupra descoperirii sale, crezînd că era de fapt un cromat bazic de plumb. În 1831 *Wöhler* a constatat că mineralul lui *Del Rio* conținea într-adevăr vanadiu și nu crom și a numit *vanadinit* acel mineral de plumb.

Henry Roscoe este primul care a studiat în de-aproape chimia acestui metal și a compușilor lui.

Vanadiul este destul de răspîndit în scoarța pămîntului ($2{,}10^{-2}\%$) sub formă de compuși, fiind conținut în foarte multe minereuri în special de fier, dar apare numai rareori în zăcăminte care pot fi exploatate.

Minereurile cele mai importante sînt *patronita*, un amestec de sulfuri de vanadiu, de nichel cu sulf, SiO_2, Al_2O_3, singurul zăcămînt fiind în Peru, *Vanadita*, $Pb_5[VO_4)_3Cl]$ izomorfă cu cloroapatita, *carnotita* $K(UO_2)VO_4 \cdot xH_2O$, care servește atît pentru obținerea uraniului cît și a vanadiului și *descloizita*, $Pb(Zn, Cu) [(OH)VO_4]$. În minerale se găsește numai în stările de oxidare 3, 4 și 5; lipsa V^{2+} în natură se explică prin oxidare imediată.

În timp ce în stările de oxidare superioară formează minerale proprii, în stări de oxidare inferioară (III și IV) intră izomorf în mineralele elementelor mai răspîndite (Fe, Al, Ti).

Datorită răspîndirii sale în soluri, vanadiul se găsește, în cantități mici în cenușa unor arbori (stejar, fag), a unor plante (viță de vie, tutun, sfeclă) apoi în cărbuni (huilă, lignit), în roci bituminoase, în petrol sau produse petroliere (sub forma unor compuși de coordinație). În sîngele ascidiilor (nevertebrate marine), vanadiul îndeplinește aceiași funcțiune ca și fierul în sîngele animalelor superioare.

14.1.2. METODE DE OBȚINERE

Prelucrarea minereurilor. Vanadiu pur, care se obține destul de greu, se folosește numai în scopuri tehnice speciale sau științifice. Metalurgia vanadiului se mărginește în general, la obținerea de aliaje ca ferovanadiu sau la prepararea unor compuși nemetalici ca pentaoxidul, vanadații de amoniu și de sodiu și mase catalitice cu vanadiu.

Dintre minereurile de vanadiu sînt valorificate din punct de vedere tehnic, în special, patronita, carnotita, vanadinita, descloizitul și roscoelitul.

Prepararea materialului brut depinde de felul și compoziția mineralogică.

Pentru obținerea concentratelor, se folosesc, în funcție de minereu, metodele fizice obișnuite separate sau combinate (clasare uscată sau umedă, separare gravimetrică, magnetică, electrostatică, flotație) sau metode chimice (prin prăjire sau pe cale umedă).

Dezagregarea concentratelor se face prin prăjire (fără sau în prezență de adausuri), sinterizare, topire și leșiere (acidă sau bazică).

În cazul cînd minereul folosit este patronita, aceasta este mai întîi concentrată prin metode fizice. Concentratul este prăjit, pentru a elimina excesul de sulf și substanțele organice, iar apoi se topește într-un cuptor cu flacără, în prezență de fondanți, cînd se obține o mată (care conține tot fierul, cuprul, nichelul și alte metale), iar vanadiul trece în zgură, ca vanadat. Prin leșiere cu acid sulfuric și precipitare cu NH_4OH ca vanadat de amoniu, se separă vanadiul de celelalte elemente din soluție. Prin calcinarea vanadatului de amoniu se obține V_2O_5.

Atunci cînd zgura este suficient de bogată, se transformă direct în ferovanadiu, prin reducere cu cărbune, după ce a fost măcinată și amestecată cu oxid de fier. În cazul vanadinitei, după ce se obține un concentrat prin clasare umedă și apoi prin flotație, se folosesc o serie de procedee pentru extragerea vanadiului, în funcție, în special, de impuritățile prezente.

Într-unul din procedee se dezagregă concentratul cu acid clorhidric concentrat, cînd vanadiul trece în soluție, iar plumbul se separă sub formă de clorură. Prin tratarea soluției cu NH_3 în prezență de clorură de amoniu se separă vanadatul de amoniu, care prin calcinare trece în pentoxid. Aceasta se folosește ca atare, sau se obține metalul prin reducere cu calciu metalic la cald și în vid, în prezență de $CaCl_2$ ca fondant:

$$Pb_5(VO_4)_3Cl \xrightarrow{HCl\ conc.} PbCl_2 \downarrow \quad + \quad VO_2^+ \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_3} NH_4VO_3 \xrightarrow{t^\circ} V_2O_5 \xrightarrow[t^\circ]{Ca(CaCl_2)} V$$

La prelucrarea carnotitelor, în vederea extragerii uraniului, se obține vanadiul ca subprodus. Se cunosc o serie de metode, dintre care unele se folosesc, în special atunci cînd conținutul de vanadiu este sub 1%.

În unele procedee se face o topire alcalină în prezență de clorură de sodiu și se leșiază topitura cu o soluție diluată de Na_2CO_3, cînd uraniul rămîne ca uranat de sodiu, iar vanadiul trece în soluție ca vanadat de sodiu, mai

solubil. Prin acidularea soluției cu HNO_3 și încălzire se separă pentaoxidul de vanadiu.

Un alt procedeu constă în leșierea minereului cu acid azotic, încălzind cu abur la 100°. După neutralizarea soluției cu carbonat de sodiu, se adaogă clorură de bariu și acid sulfuric, cînd precipitatul de sulfat de bariu înglobează și sulfatul de radiu. După cîteva zile, soluția filtrată este tratată cu carbonat de sodiu sau de amoniu cînd precipită ferul, aluminiul și calciul. În soluție rămîn vanadiul ca vanadat și uraniul sub formă de carbonat complex solubil. Prin tratare cu acid azotic și apoi cu carbonat de sodiu precipită uraniul sub formă de uranat de sodiu, iar în soluție rămîne vanadiul. După neutralizare cu acid azotic se adaugă o soluție de sulfat de Fe(II), cînd precipită vanadatul de fier. Acesta poate fi redus direct la ferovanadiu.

Prin acest procedeu se poate recupera complect uraniul, 90% din radiu și 50% din vanadiu.

Din soluțiile apoase dela dezagregarea minereului se poate extrage uraniul și vanadiul prin procedeul *DAPEX*, prin extracție cu acizi alchilfosforici (de fapt, în general, amestecuri de mono- și diesteri, grupele alchilice conținînd 9—17 atomi de C), iar ca solvent folosind petrolul lampant, eter izopropilic etc.

Prin spălarea soluției organice cu acizi minerali (H_2SO_4 1.0m) și cu soluții alcaline (Na_2CO_3 1 m) se extrag separat vanadiul și uraniul, care apoi sînt precipitate ca V_2O_5, respectiv U_3O_8.

Uraniul și vanadiul pot fi extrase împreună cu esteri alchilofosforici (cel mai bine heptadecilfosforic) și amine terțiare (procedeul *AMEX*) în petrol lampant și apoi trecuți împreună în fază apoasă prin spălare cu o soluție de Na_2CO_3. Prin spălare cu o soluție de NaOH sau amoniacală, precipită uraniul, în timp ce vanadiul trece în faza apoasă.

Separarea vanadiului cu schimbători de ioni este economică, numai dacă rășina are o durată de viață suficient de lungă. Acest procedeu este folosit pentru separarea U din soluțiile care conțin V, a vanadiului din soluțiile care nu mai conțin U, sau pentru adsorbția U și V în două coloane diferite sau într-o coloană unică, cînd, în ultimul caz, U și V vor fi eluate separat. Procedeul se pretează în special pentru separarea vanadiului din soluțiile bogate în calciu, vanadiul fiind adsorbit atît pe anioniți (V^{5+}) cît și pe cationiți (VO^{2+}) (Dovex1, XE-114, XE-123, Dovex-50).

În practică, pentru funcționare continuă se folosesc multe coloane (cu cationiți și anioniți) așezate una după alta, în baterii; în general 3—4 coloane pe baterie, dintre care două pentru adsorbție, una pentru eluție și ocazional una pentru spălări intermediare sau ulterioare).

În ce privește zgurile siderurgice vanadifere, se folosesc aceleași procedee (în general prin dezagregare cu acizi) ca în cazul minereurilor, dificultatea fiind eliminarea unei cantități mari de silice.

Datorită prezenței vanadiului în asfalturi și șisturi bituminoase s-a studiat și extragerea acestuia prin clorurare directă la 400°, sau prin calcinare cu un fondant bazic.

Pentru extragerea vanadiului din cenușile uleiurilor minerale, s-au folosit procedee analoage acelor descrise anterior.

Obținerea ferovanadiului. Aceste aliaje de fier și vanadiu, care pot conține cîteodată pînă la 85% V (deobicei între 30—80%) sînt folosite în siderurgie, la obținerea oțelurilor speciale; alături de pentaoxid reprezintă cele mai importante produse industriale ale vanadiului.

Ferovanadiul se poate obține fie direct din zgura de vanadiu de la dezagregarea patronitei, din produsul numit vanadat de fier (de la prelucrarea carnotitei), prin reducere cu cocs, în prezență de fondant, din vanadat de calciu sau din pentaoxid de vanadiu și oxizi de fier, în prezență de oxid de calciu, prin reducere cu siliciu sau ferosiliciu, în cuptor electric. Reducerea se poate face și cu aluminiu.

În reducerea silicotermică se adaogă cîteodată azotat de sodiu ca fondant, iar la sfîrșitul operației, o cantitate mică de aluminiu. În aceste condiții se obține un ferovanadiu compact foarte bogat (92—93% V).

Obținerea vanadiului metalic. Aceasta prezintă o serie de dificultăți, fie în legătură cu materia primă, fie datorită afinității mari a vanadiului pentru hidrogen, oxigen, azot și carbon.

Cu toate acestea, obținerea vanadiului metalic și în stare de mare puritate a progresat foarte mult datorită întrebuințării acestuia, chiar dacă în măsură mai mică, ca material pentru construcția reactorilor nucleari cu neutroni rapizi.

În cazul oxizilor, reducerea cu cărbune nu poate da un metal pur (conține carbură, chiar în vid la 1500° și în prezență de fondanți) iar hidrogenul nu reduce oxidul V_2O_3, decît la temperatură ridicată și sub presiune.

De asemenea este puțin recomandabilă reducerea aluminotermică, deoarece nu se obține vanadiu pur (conține sau oxigen sau aluminiu).

Reducătorul care dă cele mai bune rezultate este calciul metalic; reducerea pentaoxidului de vanadiu are loc în vid, la 900°—950°, în prezență de $CaCl_2$ (sau amestecată cu $BaCl_2$) ca fondant și a unor cantități mici de sodiu sau de potasiu (pentru a îndepărta urmele de aer).

Se poate folosi și V_2O_3, în prezență de $CaCl_2$ și un mare exces de calciu metalic, la 1000° în atmosferă de argon.

Cum clorura de calciu este însă o substanță higroscopică și deci poate introduce urme de apă, s-a perfecționat procedeul reducerii pentaoxidului cu calciu, folosind iod în loc de $CaCl_2$ (care cu calciu metalic formează CaI_2, aceasta funcționînd ca fondant) și amorsînd reacția prin încălzire la 700°, în atmosferă de argon.

În caz că V_2O_5 este tehnic și nu pur, se folosește sulf în loc de iod; raportul S:V nu trebuie să scadă sub 0,7, deoarece atunci scade randamentul. Și în acest caz calciul folosit trebuie să fie de puritate înaltă (să fie eliminat în vid azotul), iar V_2O_5 și S să fie bine uscate (la 675°C în curent de hidrogen).

S-a studiat experimental reducerea pentaoxidului și cu un aliaj de lantanide, obținîndu-se un metal compact de 99,7%, dar nu este rentabilă în tehnică. Prin reducerea pentaoxidului cu exces de hidrură de litiu, se obține pe lîngă V metalic și bronzuri de vanadiu și litiu ($Li_nV_2O_5$).

Se mai poate obține vanadiul prin reducerea la cald a tetra-, tri- sau diclorurii cu magneziu, calciu, sodiu în atmosferă de argon, sau cu hidrogen. Prin introducerea triclorurii de vanadiu în magneziu topit în atmosferă de argon și menținînd temperatura la 850°C se obține vanadiu metalic, care după

spălare cu HCl, corespunde la 99,9%. Prin reducerea tetraclorurii cu hidrogen, la 750°—1050°C, în atmosferă de argon și eliminînd în vid urmele de hidrogen adsorbite, se obține vanadiu de 99,95%.

În stare compactă și foarte pură se obține, după procedeul *Van Arkel* și *De Boer*, prin disocierea termică a diiodurii de vanadiu. Din reacția între pulberea de vanadiu și iod, la 900°—1000°, în vid, rezultă vapori de diiodură, care se descompun pe filamentul metalic incandescent, formînd cristale compacte de metal pur, ductil. De fapt pe această cale se purifică vanadiul obținut prin procedeele anterioare.

În ce privește obținerea electrolitică a vanadiului, după datele mai noi, nu este posibilă din soluții apoase. Prin electroliza triclorurii de vanadiu, în KCl topită (creuzet de grafit ca anod și bară de Mo, drept catod) chiar în condiții optime (10% VCl_3, 800°C, 10 A și 3.9 V) randamentul este numai de 62%, iar puritatea metalului de 99,6%.

Purificarea vanadiului se face prin spălare (în funcție de reducătorul folosit, cu apă, acizi, alcool...), degazare prin încălzire în vid înalt, dezoxidare cu hidrogen sau cu metale în vid, topire în vid înalt, sau în atmosferă de protecție. Rafinarea se face prin distilare indirectă, electroliză, prin transformare în VI_2 și descompunerea termică a acesteia (Van Arkel) și prin topire zonală.

14.1.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Vanadiul are doi izotopi naturali ^{51}V(99,76%) și ^{50}V(0,24%). Vanadiul este un metal cenușiu deschis (sub formă de pulbere are o culoare cenușie închis) care cristalizează cu o rețea cubică centrată, cu doi atomi în celula elementară (a = 3·0240 ± 0,0003 Å la 25°C).

În stare pură este foarte plastic, însă urme de impurități, cum ar fi hidrogen, îl fac casant. Prezența carbonului, oxigenului și azotului modifică și mai mult proprietățile mecanice; și punctul de topire este foarte mult influențat de impurități.

Din punct de vedere termic, vanadiul este un conductor mai slab decît fierul.

Vanadiul absoarbe hidrogen la temperatura obișnuită, formînd soluții solide interstițiale și îl cedează la cald și în vid.

Cu oxigenul formează întîi o soluție solidă (α) cu compoziția $VO_{<0,01}$ și apoi o serie de faze cu diferite domenii de omogenitate.

Vanadiul reacționează cu halogenii la cald, dînd halogenuri. Astfel, prin încălzirea vanadiului în atmosferă de fluor se formează fluoruri (VF_3, VF_4, VF_5), iar dacă metalul conține oxigen, atunci rezultă și VOF_3.

Pulberea de vanadiu reacționează cu clor gazos, la temperatura obișnuită, mai repede la cald, rezultînd VCl_4. Cu bromul lichid (în absența apei) reacționează la încălzire slabă (pentru amorsarea reacției, care este puternic exotermă) formînd VBr_3. Prin încălzirea, în tub închis, la 800°—900°C) a unui amestec de pulbere de vanadiu și iod (V:I = 1:2) rezultă VI_2.

Sub formă de pulbere, vanadiul reacţionează la cald, în tub închis, cu sulful, seleniul şi telurul, formînd o serie de faze. Vanadiul formează, la cald, cu azotul o azotură interstiţială, iar cu carbonul, siliciul, arsenul compuşi interstiţiali sau nestoichiometrici. La temperatura camerii este stabil faţă de apă, hidroxizi şi acizi neoxidanţi, afară de acidul fluorhidric; este atacat de acid azotic, acid sulfuric concentrat, apă regală sau de alţi acizi oxidanţi (acid cloric, percloric, bromic).

Prin topire cu hidroxizi, carbonaţi şi azotaţi alcalini este transformat în vanadaţii respectivi.

Vanadiul are proprietatea de a forma aliaje cu o serie de metale (alcaline, Be, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Sc, Y, Ln, Ti, Zr, Hf, Ge, Pb) dintre care cele mai importante sînt acelea cu fierul *(ferovanadiu)*.

Vanadiul este un oligo-element, care se întîlneşte frecvent în materia vie, ceea ce a condus la concluzia că în concentraţie mică, joacă un rol important în fenomenele vitale.

În schimb, în concentraţii mai mari, are o acţiune toxică asupra organismului, putînd provoca chiar moartea. Din acest motiv trebuie luate măsurile necesare de protecţie a muncii în fabricile în care se obţine ferovanadiu sau se manipulează mase catalitice pe bază de pentaoxid de vanadiu.

14.1.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Principala întrebuinţare a vanadiului este în siderurgie, la obţinerea oţelurilor speciale, folosite pentru diverse scopuri (construcţii, scule, arbori de motoare etc.). Un conţinut de la 0,1 la 2,5% V contribuie la îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice ale oţelurilor şi anume la mărirea plasticităţii, elasticităţii, rezistenţii la tracţiune şi şoc, precum şi a rezistenţii la coroziune.

În măsură mai mică se foloseşte la obţinerea aliajelor cu metale neferoase, îmbunătăţind proprietăţile alamelor sau mărind rezistenţa la coroziune intercristalină a aliajelor de Al-Zn-Mg.

Vanadiul, mai puţin în stare metalică (în special în unele aliaje) cît mai ales sub formă de compuşi, prezintă proprietăţi catalitice de un deosebit interes pentru industria chimică. Astfel, catalizatorii pe bază de vanadiu (pentaoxid, vanadaţi), rezistînd bine la acţiunea pulberilor sau de otrăvire a diferitelor substanţe, sînt folosiţi la obţinerea acidului sulfuric, prin procedeul prin contact.

Tot ca un catalizator de oxidare este folosit pentaoxidul de vanadiu la oxidarea antracenului în antrachinonă, la oxidarea ortoxilenului în anhidridă ftalică, la fabricarea acidului acetic din acetilenă, la prepararea negrului de anilină etc.

Compuşii de vanadiu catalizează numeroase reacţii de dehidrogenare (transformarea alcoolilor în adelhide, a ciclopentanului în ciclopentadienă etc.) Unii compuşi de vanadiu sînt şi catalizatori de hidrogenare (hidrogenarea olefinelor, acizilor) sau de reducere (reducerea fenolilor cu hidrogen a bioxidului de sulf de către CO etc.)

Pentaoxidul de vanadiu amestecat cu alţi oxizi (ZrO_2, TiO_2, SiO_2) sau cu sulfură de cadmiu, se foloseşte ca pigment în ceramică. Pentaoxidul de vanadiu este întrebuinţat drept colorant în industria sticlei (nuanţe de la brun la purpuriu, verde sau albastru).

Oxizii şi unele săruri de vanadiu pot fi folosite la prepararea unor mase luminiscente.

14.1.5. COMBINAŢIILE VANADIULUI

Vanadiul formează o serie de combinaţii în diferite stări de oxidare (V, IV, III, II), însă cea mai importantă şi cea mai stabilă, în condiţii obişnuite, este starea de oxidare IV.

Sub forma unor combinaţii complexe s-a stabilizat şi starea de oxidare I. De asemenea, există unele combinaţii complexe, în care vanadiul are starea de oxidare O sau I^-.

În comparaţie cu grupa anterioară, varietatea şi numărul compuşilor, în diferite stări de oxidare, este mult mai mare în cazul vanadiului.

14.1.5.1. **COMPUŞI CU HIDROGENUL**

În stare pură şi în special la temperaturi joase, vanadiul absoarbe cantităţi mari de hidrogen, păstrînd totodată aspectul său metalic. Cantitatea cea mai mare absorbită, corespunde la compoziţia $VH_{1,80}$, însă nu se formează hidruri în raporturi stoichiometrice, ci soluţii solide de hidrogen în vanadiu.

Cantitatea maximă de hidrogen absorbită la temperatură obişnuită şi presiune normală, de vanadiul pur (preparat prin descompunerea termică a iodurii), încălzit mai întîi la 850° în vid, pentru a fi degazat şi răcit apoi încet în atmosferă de hidrogen pînă la temperatura obişnuită, corespunde la compoziţia $VH_{0,94}$.

La temperaturi $> 300°C$, absorbţia hidrogenului are loc foarte repede, în timp ce sub 300° viteza de absorbţie este mică şi scade odată cu temperatura, deşi la temperaturi joase sînt absorbite cantităţile cele mai mari de hidrogen (după cum rezultă din izobare). Vanadiul trebuie să fie activat prin încălzire (la 900°—1100°), absorbţie şi desorbţie de H_2 repetate şi răcire bruscă, în vid, la temperatură obişnuită.

Din diagrama de fază şi cercetările roentgenografice rezultă existenţa unei faze α, cu o reţea cubică centrată a vanadiului pînă la compoziţia $VH_{0,05}$ (cu o lărgire a constantei a, de la 3,027 Å la 3,037 Å). Prin continuarea absorbţiei de hidrogen, apare alături o nouă *fază* β, tetragonală centrată ($a = 3,002$ şi $c = 3,302$ Å). Domeniul celor două *faze* ($\alpha + \beta$) se extinde pînă la compoziţia $VH_{0,46}$(V_2H) cînd *faza* α dispare. Între compoziţiile $VH_{0,47}$ şi $VH_{0,80}$ există numai *faza* β. Un al doilea domeniu de două faze începe la $VH_{0,90}$ cu

apariția unei *faze* γ, cu o rețea cubică compactă și se extinde pînă la conținutul maxim de hidrogen corespunzînd la $VH_{1,80}$.

Limita între domeniul cu o singură fază β și acela *bifazic* $(\beta + \gamma)$ este întrucîtva nesigură, deoarece nu apare la toate probele studiate (*Macland*, 1964).

Constanta de rețea a fazei γ, pe un preparat cu compoziția $VH_{1,45}$, este $a = 4.270 \pm 0,002$, încît la compoziția VH_2 i se poate atribui o rețea tip fluorină. Pentru această structură, pentru distanța $V \longleftrightarrow H$ rezultă 1,89 Å, iar cea observată este 1,85 Å.

S-a presupus că absorbția hidrogenului are loc datorită intercalării atomilor de hidrogen în interstițiile rețelii metalului și că hidrogenul este puternic ionizat, electronii săi servind la completarea nivelelor incomplete ale atomilor de vanadiu.

Determinările de susceptibilitate magnetică, în sistemul V—H (cu conținut de H_2 de la 0—42% atomice H_2) au confirmat aceasta, deoarece a rezultat un paramagnetism independent de temperatură și o scădere a susceptibilității magnetice, cu creșterea conținutului de hidrogen; de unde s-a conchis că are loc o ionizare a hidrogenului absorbit și tendința unei stări ordonate a protonilor în interstiții, la concentrații mari și temperaturi joase, în timp ce electronii trec în banda de conducție a vanadiului.

Aceste hidruri pot fi obținute direct din elemente (din V foarte pur —99,92% degazat la 850° în vid, într-o aparatură specială, în care se introduce o anumită cantitate de H_2 pur și după cîtva timp se răcește încet, pînă la temperatura obișnuită, la presiune constantă de hidrogen de 1 atm, cînd se obține un produs cu o compoziție $VH_{0,94}$); un produs cu o compoziție $\sim VH$ (cu 48% atomice de H_2) se obține prin acțiunea, timp de 2 ore a unui curent de H_2 pur și uscat, la 1 atm, asupra pulberii de V pur, la 800°) din hidruri cu un conținut inferior de hidrogen (prin hidrogenarea compusului $VH_{0,40}$ într-o autoclavă sub presiune de 70 atm H_2 se obține $VH_{1,45}$) sau din V_2O_3 și CaH_2 în cuptor electric la 1175°, în curent de hidrogen uscat ($p = 1$ atm) cînd se obține o hidrură (99,7%) cu 1,2—2% H_2.

Faza VH_{2-x} se prepară greu prin combinare directă; se obține prin hidrogenarea catodică a vanadiului, sau prin acțiunea acidului fluorhidric asupra *fazei* β.

Hidrurile de vanadiu pot fi manipulate, fără pericol, dacă se respectă măsurile de precauție necesare. La aceiași dimensiune a particulelor, sînt mai puțin ușor inflamabile, în aer, decît pulberea de vanadiu, din cauza cantității de căldură mari necesară disocierii hidrurii. *Pericolul cel mai mare la manipulare este producerea de praf fin, electricitatea statică și focul.* Deși hidrurile se aprind relativ destul de greu, *odată incendiul produs nu se mai poate stinge cu mijloace obișnuite de stins. Apa, bioxidul de carbon și hidrocarburi clorurate sau altele conduc la explozii puternice.* Pentru stingerea incendiilor se pretează cel mai bine dolomita măcinată.

Hidrurile sînt toxice în măsura în care este metalul.

Hidrurile se folosesc pentru aliaje, drept catalizator la hidrogenarea stirenului.

14.1.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

În sistemul parțial V—VO au fost puse în evidență următoarele domenii monofazice: *soluția solidă* de oxigen cu vanadiu ($VO_{<0,01}$, faza α), $VO_{0,18}$— $VO_{0,33}$ (*faza* β), $VO_{0,53}$ (*faza* γ) ca și $VO_{0,85}$—$VO_{1,24}$ (*faza* δ).

În sistemul parțial VO — V_2O_5 au fost puse în evidență următoarele *faze*: $VO_{1,5}$ sau V_2O_3 (*faza* ζ), $VO_{1,67}$ sau V_3O_5 (*faza* η), seria omoloagă V_nO_{2n-1} cu $4 \leqslant n \leqslant 8$: $VO_{1,75}$ sau V_4O_7 (*faza* Θ_4), $VO_{1,80}$ sau V_5O_9 (*faza* Θ_5), $VO_{1,84}$ sau V_6O_{11} (*faza* Θ_6), $VO_{1,86}$ sau V_7O_{13} (*faza* Θ_7), $VO_{1,87}$ sau V_8O_{15} (*faza* Θ_8); VO_2 (*faza* Θ); $VO_{2,17}$ sau V_6O_{13} (*faza* $\varkappa$), $VO_{2,47}$ pînă la $VO_{2,50}$ sau V_2O_5 (*faza* λ).

Sub 900° mai există probabil o fază cu compoziția $VO_{1,27}$ (faza ε).

Prepararea oxizilor de vanadiu cu o compoziție între V și V_2O_5 a fost făcută astfel: pentru domeniul V—V_2O_3, prin încălzirea amestecurilor de V și V_2O_3 cîntărite și brichetate, iar pentru domeniul V_2O_3 pînă la V_2O_5 prin încălzirea amestecurilor brichetate V_2O_3—V_2O_5.

Tratamentul termic a fost făcut, în general, în vid, temperatura de sinterizare între 600° și 1500°, după oxidul care se prepară.

Soluții solide de oxigen în vanadiu (*faza* α). Prin difuziunea atomilor de oxigen din peliculele de oxid în rețeaua vanadiului, se formează soluții solide de oxigen în vanadiu, cu compoziția $VO_{<0,01}$ (faza α).

Studii făcute pe vanadiu chimic pur au arătat o solubilitate maximă de 3,2% atomice la 1400°C, iar altele o scădere a solubilității de la 3,2% atomice (la 1600°C) la mai puțin de 0,8% atomice la 900°C. Intrarea atomilor de oxigen în interstiții conduce la o lărgire a rețelii cubice centrate a vanadiului, după cum rezultă din determinările constantei de rețea, care, de la 3.024 Å pentru vanadiul spectroscopic pur crește la 3.0495 Å pentru o soluție solidă cu 3,2% atomice oxigen. Totodată crește și densitatea.

Faza β ($VO_{0,18}$ pînă $VO_{0,33}$).

Domeniul de omogenitate al fazei β se extinde, la 1100°C, de la 15% atomice oxigen (5,3% O_2 în greutate) pînă la 21,8% atomice oxigen (8,1% O_2 în greutate). Faza se formează printr-o reacție peritectică a fazei α cu VO la 1220°. Pe baza unor cercetări cristalografice și microscopice, s-a conchis, însă, că domeniul de omogenitate este mai larg, de la 6,1 pînă la 26,8% atomice oxigen, cînd faza β trebuie să fie considerată ca o modificație tetragonală de temperatură joasă, stabilizată și care rămîne stabilă pînă la punctul de topire.

Faza γ ($VO_{0,53}$) aliajul cu $\sim$ 14% O_2 (în greutate) constă, deasupra temperaturii de 1200°, din faza β și VO. Prin răcire sub 1100°, s-a pus în evidență, prin studiul microstructurii o nouă fază, care s-a format printr-o reacție peritectică între faza β și VO și al cărui domeniu de omogenitate este foarte îngust. Determinările roentgenografice (pe pulbere, cu radiație CuKα) au condus la o celulă elementară monoclinică, care reprezintă o formă distorsionată a fazei β.

Faza δ ($VO_{0,85}$—$VO_{1,24}$) $\sim$ VO — *monoxidul de vanadiu*. Se poate prepara prin încălzirea timp de o oră la 1750°, în vid, a unei probe, formată dintr-un amestec intim presat, de V_2O_3, pulbere și vanadiu fin divizat, sau prin brichetarea unei pilituri de V pur, cu pulbere de VO_2 și încălzirea la 1200°—1300°, iar apoi sinterizare la 1600°, timp de o oră. Pentru omogenizare, se întrerupe de mai multe ori tratamentul termic și se macină fin proba.

Se mai poate forma din V_2O_3, prin reducerea cu hidrogen a pulberii presate sub formă de bară, la 1700°, ca şi prin reducerea $V_2O_3 \cdot Li_2O$ cu hidrogen la 1500° după volatilizarea completă a Li_2O.

Acest oxid cristalizează (în interiorul domeniului de stabilitate) într-o reţea cubică cu feţe centrate, tip NaCl; însă din proprietăţile electrice s-a tras concluzia că la temperaturi joase are loc o schimbare a simetriei reţelii. Potrivit acestei structuri fiecare ion V^{2+} are 12 cationi vecini apropiaţi cu care interacţionează datorită acoperirii orbitalilor t_{2g}. În opoziţie cu legăturile simetrice V—V, legăturile V—O sînt mai puternic polare, însă în legăturile V—V electronii au nivele de energie mai înalte.

Din concordanţa între valorile măsurate şi cele calculate pentru constanta de reţea, în ipoteza că stabilitatea reţelii cristaline depinde esenţial de interacţiunea culombiană a ionilor, s-a conchis asupra unei legături ionice în rezonanţă cu legătura covalentă.

Energia de reţea, după ciclul *Haber-Born* este de 947 Kcal/mol, în timp ce din calcul, folosind valoarea 9 pentru constanta lui *Madelung* rezultă 996 Kcal/mol.

Din diferenţa de ~ 15% între densităţile determinate picnometric şi cele deduse din datele roentgenografice, s-a presupus că reţeaua monoxidului, la o compoziţie stoichiometrică, are o serie de lacune pentru oxigen şi vanadiu, care sînt repartizate statistic.

Prin încălzire la 950° în vid, VO se descompune în V şi V_2O_3. Se dizolvă încet în HCl diluat cald, dînd o soluţie colorată în albastru pînă la violet (se formează V^{IV}); în HNO_3 se dizolvă foarte bine cu degajare de NO.

Faza ε, $VO_{1,27}$. Existenţa acestei faze oxidice este controversată. S-ar forma la o temperatură sub 900°, avînd un domeniu de omogenitate foarte îngust; i se atribuie o reţea tetragonală centrată (a = 16·623 şi c = 16.515 Å).

Faza ξ, V_2O_3. Trioxidul de divanadiu se formează, în cantităţi mai mici sau mai mari, alături de alţi oxizi sau compuşi ai vanadiului, prin descompunerea monoxidului, prin reducerea dioxidului cu cărbune sau CO, prin încălzirea vanadaţilor şi diclorurii, sau prin reducerea oxiclorurii $VOCl_3$ cu hidrogen.

Una dintre metodele cele mai folosite pentru prepararea compusului V_2O_3 este aceea bazată pe reducerea pentaoxidului cu hidrogen. Reducerea are loc în două etape; mai întîi pentaoxidul fin măcinat este redus (4 ore) în curent de H_2 (1 atm) la 600°, apoi produsul fin măcinat este sinterizat (5—6 ore) la 900°. Dacă în a doua etapă de reducere se foloseşte o temperatură prea scoborîtă (700°), atunci se poate ajunge la un exces de oxigen ($V_2O_{3,05}$), iar dacă temperatura este mai ridicată (1800°) atunci se ajunge la un deficit de oxigen ($V_2O_{2,97}$).

Studiile microscopice şi determinările de difracţie ale razelor X pe pulbere şi monocristale, ca şi anomaliile coeficientului de dilatare termică, a căldurii specifice, a susceptibilităţii magnetice, a conductivităţii electrice şi a absorbţiei luminei ca şi studiile de difracţie de neutroni, au arătat că între ~ 150° şi 190° K, V_2O_3 prezintă un punct de transformare T_{t_1}. Sub această temperatură există într-o modificaţie monoclinică, iar deasupra într-o modificaţie romboedrică. Un al doilea punct de transformare a fost observat între 200° şi 250°, însă fără să conducă la o schimbare a simetriei reţelii.

În cazul modificației romboedrice, tip corindon, ionii de vanadiu se află de-a lungul axei ternare, iar ionii de oxigen pe axa binară. Distanța V—V paralelă cu axa *c* este de 2,70 Å, iar cea perpendiculară 2,80 Å. Distanța medie V—O = 2,00 Å, iar distanța minimă O—O = 2,00 Å. De-a lungul axei ternare *c* se află perechi de octaedri deformați, ocupați de ioni V^{3+} cu o față comună.

Acest oxid, cu densitatea 4,99 g/cm³ (din date roentgenografice) este de culoare neagră și se topește la 1977°C.

După observațiile diferiților cercetători, sub ~150° pînă ~ —93° susceptibilitatea specifică χ este aproape independentă de temperatură, pentru ca la o anumită temperatură (a cărei valoare exactă depinde de condițiile experimentale) să aibă loc o creștere bruscă. După rezultatele cercetărilor de pînă acum nu se poate hotărî precis, dacă este vorba de tranziție de la starea antiferomagnetică la paramagnetică, la o temperatură de transformare T_{t_1} (temp. Néel), asociată cu o schimbare a structurii cristaline, sau numai de o modificare de rețea.

Și în cazul conductivității electrice, se observă o creștere bruscă a lui χ la T_{t_1}; la temperaturi sub acest punct de transformare V_2O_3 are proprietăți de semiconductor, în timp ce deasupra prezintă o conductivitate metalică.

Dependența conductivității electrice de temperatură, poate fi explicată după modelul electronilor localizați, după care, conductivitatea mică la temperaturi sub T_{t_1} poate fi atribuită legăturii homeopolare a tuturor electronilor *d*. După modelul benzilor, banda de conducție a electronilor 3 *d*, formată prin acoperirea orbitalilor cationilor învecinați, va fi scindată în subbenzi d_γ și d_ε, sub acțiunea cîmpului cristalin. Din cauza interacțiunilor magnetice, sub T_{t_1} probabil subbanda d_ε va fi scindată într-o bandă superioară goală și una inferioară ocupată.

La o compoziție stoichiometrică, *nivelul Fermi* se află în zona interzisă, între cele două benzi. În urma schimbării ordinei magnetice, la depășirea punctului de transformare T_{t_1}, coincid ambele benzi și formează o bandă de conducție parțial ocupată, astfel încît apare conductivitatea metalică. La o combinație nestoichiometrică, cationii respectiv anionii în exces, pot să deranjeze aranjarea spinilor și periodicitatea rețelii, să întrerupă banda 3*d* și să schimbe conductivitatea (datorită acțiunii acceptoare sau donoare), astfel că V_2O_3 să rămînă mai departe semiconductor.

Oxidul V_2O_3 este stabil la încălzire în vid pînă la 1200° și nu este redus de hidrogen, la această temperatură. În aer se oxidează foarte încet la VO_2. În oxigen, la 350°C se formează VO_2, iar la 500°C începe să se formeze V_2O_5. Este insolubil în apă, însă se dizolvă în HF și HNO_3.

Faza η ($VO_{1,67}$ *sau* V_3O_5) . *Monocristale* de V_3O_5 se formează la descompunerea combinației $VOCl_3$ cu vapori de apă la 900° și trecînd un curent de H_2 și N_2. Se poate prepara prin oxidarea fazei $VO_{1,5}$ cu un amestec de CO și CO_2. Cristalizează în sistemul monoclinic și este format din octaedri VO_6. Prin fețe comune se formează octaedri dubli, care sînt uniți reciproc cu alții prin muchii și astfel se formează catene în cristal. Distanța V—V în octaedrii dubli este de 2,74 Å, în timp ce distanțele V—V ale octaedrilor uniți prin muchii, au valorile 2,96 respectiv 3,1 Å.

Oxidul V_3O_5 are densitatea 4,75 (roentgenografic) și se topește la ~ 1830°C.

Fazele $\Theta_4 - \Theta_8$, $VO_{1,75} - V_{1,87}$ sau V_4O_7 pînă la V_8O_{15}. Cercetările roentgenografice a domeniului fazelor dintre $V_{1,75}$ și VO_2, au arătat existența următorilor oxizi: $VO_{1,75}$ sau V_4O_7, $VO_{1,80}$ sau V_5O_9, $VO_{1,83}$ sau V_6O_{11}, $VO_{1,86}$ sau V_7O_{13} și $VO_{1,87}$ sau V_8O_{15}. Domeniile de omogenitate ale acestor oxizi sînt foarte înguste. Oxizii $VO_{1,75}$ și $VO_{1,87}$ se prepară prin oxidarea oxidului $VO_{1,5}$ cu un amestec de CO și CO_2 la 980° și nu formează soluții solide nici între ei, nici cu $VO_{1,5}$ sau cu VO_2, care se formează din reacție. Faza $VO_{1,75}$ se mai formează și din reacția între V_2O_5 și CaH_2 la 600°, iar $VO_{1,80}$ la 700°, în prezență de NaCl.

Determinările roentgenografice au dus la concluzia că oxizii $VO_{1,75}$ pînă la VO_2, au o structură asemănătoare. Cristalele constau din straturi de octaedrii VO_6 care sînt uniți între ei prin muchii, colțuri și fețe comune.

Dioxidul VO_2 *sau* V_2O_4 (faza Θ). Din studiul proprietăților fizice rezultă că are un domeniu de omogenitate îngust. Dioxidul de vanadiu se prepară prin sinterizarea amestecurilor corespunzătoare de V_2O_3 și V_2O_5, în vid, la 800°. Se poate prepara prin reducerea pentaoxidului de vanadiu prin topire cu acid oxalic în exces, pînă se formează o masă de $VO(COO)_2$ solubilă în apă, care prin calcinare în absența aerului duce la VO_2, de culoare albastră închis.

Prin reducerea pentaoxidului cu hidrogen este greu de obținut o combinație bine definită stoichiometric $VO_{2,00}$.

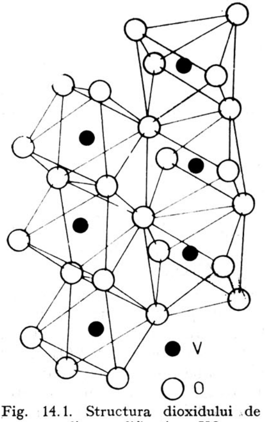


Fig. 14.1. Structura dioxidului de vanadiu, modificația α-VO_2.

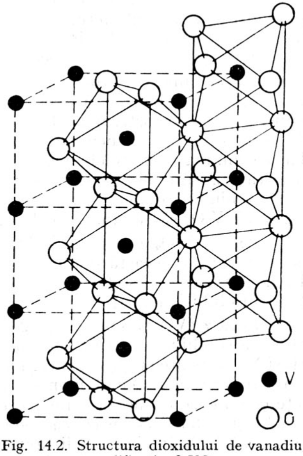


Fig. 14.2. Structura dioxidului de vanadiu, modificația β-VO_2.

După cum rezultă din studiile cristalografice, VO_2 există sub $\sim 70°$ într-o *modificație* α, cu simetrie monoclinică, iar deasupra în *modificația* β, tip rutil.

Modificația α, de tip rutil deformat corespunde formei ideale, tip MoO_2; *modificația* β cristalizează tetragonal, sub formă de rutil ușor deformat. *Modificația* α, este formată din octaedrii VO_6, distorsionați cu muchii învecinate, în direcția axei *c*. Octaedrii formează catene, care sînt unite împreună la colțuri și formează o rețea tridimensională. Atomii de vanadiu sînt legați sub formă de perechi în interiorul catenelor (formare de dublet). Prin distorsionare este ceva mărită muchea comună acelor 2 octaedri a unui dublet V—V, rezultînd o deplasare a atomilor de V, din centrul de greutate al octaedrului în direcția unei fețe a octaedrului.

Din măsurătorile de rezonanță magnetică nucleară rezultă că între atomii de V ai fiecărui dublet există o legătură de 2 electroni *d* (V^{4+} are un electron 3*d*). La trecerea în modificația β are loc o deplasare a atomilor de oxigen, ca și o scindare a dubletului V—V. În cazul modificației α, distanța V—V de-a lungul catenelor de octaedri, are valorile 2,65 Å (distanța în dublet) și 3,12 Å; distanțele O—O în octaedru sînt între 2,56 și 2,90 Å. În modificația β, distanța V—V este de 2,87 Å, distanța O—O paralel cu axa *c* este 2,87 Å, iar cea perpendicular pe axa *c* 2,50 Å.

Anomaliile, în cazul altor proprietăți fizice, între 65° și 75° indică de asemenea o transformare polimorfă.

Determinările dilatometrice, electrice și magnetice, indică un al doilea punct de transformare la $\sim -150°$.

Dioxidul de vanadiu reacționează cu hidrogenul (uscat sau umed) între 650° și 790°C formînd V_2O_3, însă este necesară o perioadă de inducție. Prin încălzire cu cărbune între 900° și 1000° C se formează atît V_2O_3 cît și V_3O_5.

Datorită caracterului său amfoter, VO_2 formează săruri, ușor solubile în apă, atît cu acizii, cît și cu bazele.

Faza χ ($VO_{2,17}$ *sau* V_6O_{13}). Se poate obține prin încălzire la 680° (timp de 7 zile) a unui amestec 1 mol V_2O_3 și 2 mol V_2O_5, într-un tub de cuarț în care s-a făcut vid. Se mai poate prepara prin încălzirea pentaoxidului de vanadiu în atmosferă de azot și apoi în atmosferă de NH_3, la 300°—350° (timp de 2 ore maximum); după ce se trece din nou un curent de azot se lasă să se răcească.

În stare cristalină se poate obține prin reducerea superficială a unei topituri de V_2O_5, deasupra temperaturii de 700°, în curent de SO_2; restul de V_2O_5 este îndepărtat cu NH_3.

Oxidul V_6O_{13} are o simetrie monoclină; este format din octaedrii VO_6 deformați, cu colțuri sau muchii comune. Distanțele V—O în octaedru au valori între 1,85 și 2,50 Å, iar distanța O—O de-a lungul muchiei octaedrului, între 2,7 și 3,3 Å.

Densitatea determinată roentgenografic, este 3,92 g/cm³, iar picnometric, la temperatura obișnuită, 3,9.

După cum rezultă din cercetările magnetice și electrice V_6O_{13} are la $\sim 155°K$ un punct de transformare.

Din determinările de raze *X*, pe probe de compoziție $VO_{2,10}$ pînă la $VO_{2,10}$, care după sinterizare la temperatura $\geqslant 700°$, au fost răcite brusc, rezultă că $VO_{2,17}$ nu mai este stabil și se disproporționează în VO_2 și V_2O_5.

Prin reducere cu H_2 sau NH_3 la 450°C se formează VO_2; V_6O_{13} este uşor solubil în HNO_3 conc. şi greu solubil în NH_3 conc. şi NaOH 2*n*.

Acvooxizi ai vanadiului *(Hidroxizi)*. Există acvooxizi ai V(II) şi V(III) care sînt consideraţi, în literatură, ca hidroxizii $V(OH)_2$ şi $V(OH)_3$, fără însă ca să existe date asupra modului de legare al apei în moleculă. Mai există oxidul hidratat $VO_2 \cdot H_2O$ sau V(IV) oxid-hidroxid $VO(OH)_2$, care a fost studiat cel mai complect, precum şi V(IV, V) oxid hidroxid, cu gradul de oxidare 4.67 pentru V. Formularea acestor două combinaţii ca hidroxizi se bazează pe studiul spectrelor în I.R.

Hidroxidul de V(II) se obţine prin precipitarea soluţiilor de VSO_4 cu o soluţie de NaOH (fără oxigen) în absenţa aerului, sub forma unui precipitat brun. Potenţialul redox. este însă aşa de mare, încît nici n-a putut fi izolat în stare pură, pînă în prezent. Stabilitatea este mărită prin prezenţa unor cantităţi mici de ioni SCN^- sau TeO_3^{2-}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, $AuCl_4^-$, în soluţie, înainte de precipitare.

Hidroxidul de V (III). Formula $V(OH)_3$ atribuită în literatură produsului foarte instabil, obţinut prin precipitarea din soluţiile sărurilor de V (III) cu hidroxizi, nu a putut fi dovedită nici prin descompunere termică şi nici prin studiu structural.

În general sînt date foarte vechi din literatură. Singura indicaţie mai nouă *(Konopik, Neckel*, 1957) se referă la un produs de culoare brună verzuie, obţinut la catod, prin reducerea compusului Na_3VO_4 (obţinut din V_2O_5 şi o soluţie de NaOH, fără carbonat), pe cale electrolitică, în atmosferă de azot.

Oxid-hidroxidul de vanadiu (IV) $VO(OH)_2$, se formează la reducerea soluţiilor de vanadat de sodiu cu sulfură de amoniu, la hidroliza sărurilor de *vanadil* (IV), sau la precipitarea lor cu hidroxizi. Acestea din urmă reprezintă metodele de preparare. Astfel, dacă printr-o suspensie de V_2O_5 în apă la cald se trece un curent de SO_2, pînă cînd soluţia devine albastră, iar apoi se concentrează, prin încălzire în curent de azot, atunci se separă un produs cristalin roz. După decantare cu apă, pînă se elimină ionii SO_4^{2-} este uscat în vid, pe H_2SO_4. Prin acest procedeu se obţine produsul cel mai pur, care cristalizează şi mai bine, dacă este încălzit (timp de 24 ore) în curent de azot, într-o soluţie concentrată de NaCl.

Se mai poate prepara prin precipitarea soluţiilor acide de $VOCl_2$ sau $VOSO_4$, cu amoniac, la $pH = 4-5$, sub forma unui precipitat alb cenuşiu, care la încălzire trece complect în produsul roz.

Din studiile de I.R. s-a stabilit precis existenţa grupelor OH şi că produsul roz cristalin are formula $VO(OH)_2$.

Prin încălzirea produsului roz, pierderea apei începe la 200° şi se termină la$\sim$250° (roentgendiagrama produsului deshidratat este identică cu aceea a dioxidului VO_2). În vid, sau în atmosferă inertă (CO_2, N_2) se păstrează timp îndelungat ; în prezenţă de oxigen se oxidează lent, luînd final o culoare albastră închis.

$VO(OH)_2$ este aproape insolubil în apă, dar se dizolvă uşor în acizi minerali de tărie medie şi în acid acetic sau oxalic, cînd rezultă în general soluţii albastre. Cu hidroxizi alcalini formează vanadaţi cu V(IV), uşor solubili în apă.

Oxidhidroxidul de V(IV, V) a fost obţinut prin reducerea pentaoxidului de vanadiu cu hidrogen în stare născîndă (soluţii de NH_4Cl şi Zn) la 100°. Se obţine final un produs negru, care este spălat prin decantare cu apă (pînă nu mai conţine Cl^-) şi apoi uscat, în vid, pe H_2SO_4.

Din analize şi descompunere termică, la presiune constantă, rezultă că acest compus are formula $VO_{2,33} \cdot 0,65\ H_2O$ (corespunzînd la $V_6O_{14} \cdot 4\ H_2O$) respectiv $V_3O_5(OH)_4$, formulare bazată pe spectrul în I. R. După alţi autori, prin deshidratare (izotermică în vid) se ajunge la un compus cu formula $V_6O_{14} \cdot 6\ H_2O$ respectiv $V_6O_{13}(OH)_2 \cdot 5\ H_2O$.

Prin încălzire pierde întîi apă apoi oxigen şi trece final în $VO_2(V_2O_4)$ de culoare albastră neagră.

Oxidhidroxidul este stabil în aer mai mult timp; în acid sulfuric diluat se dizolvă cu o culoare verde.

Ionul Oxovanadiu (IV) sau ionul vanadil (IV) VO^{2+}. Cationul VO^{2+} se întîlneşte într-un mare număr de săruri sau de compuşi de coordinaţie, în stare solidă, în soluţie şi chiar în fază gazoasă. Stabilitatea deosebită a acestui ion se datorează unei legături puternice metal-oxigen. Dovezi asupra naturii acestei legături rezultă în special din datele roentgenografice, privind distanţa legăturii, (1,57—1,67 Å) din poziţia benzii de vibraţie V=O din spectrul IR ($985 \pm 50\ cm^{-1}$) ca şi din interpretarea spectrelor electronice (3 benzi în vizibil şi una în UV), de rezonanţă electronică de spin (g = 1,96—1,99) şi a proprietăţilor magnetice (μef = 1,72—1,73).

Pentaoxidul de divanadiu, V_2O_5 (*Faza* λ). Metodele de preparare şi de purificare ale acestui compus sînt identice în laborator şi în industrie, diferind numai prin cantităţile care intră în reacţie. Ca materie se preferă NH_4VO_3, care încălzit, în aer sau oxigen, dă un pentaoxid foarte curat:

$$2NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Din determinările roentgenografice şi de analiză termică, rezultă că V_2O_5 există numai într-o singură modificaţie. Indiferent de culoare (brun, roşu portocaliu sau galben deschis) V_2O_5 spectroscopic pur, are aceiaşi structură cristalină rombică. Structura este formată din bipiramide trigonale, cele cinci vîrfuri fiind ocupate de atomi de oxigen, care înconjoară cîte un atom de V. Unii dintre atomii de oxigen formează muchii comune a două piramide opuse, astfel încît piramidele formează catene, în zig-zag în direcţia *axei c*. Catenele sînt legate prin alţi atomi de oxigen, rezultînd straturi paralele. În ce priveşte natura legăturilor V—O, părerile sînt diferite (dacă toate sînt covalente simple sau numai 3, iar una este dublă şi alta ionică sau dacă predomină legătura metalică).

Pentaoxidul are densitatea 3,371 g/cm³ (calculată din datele roentgenografice) faţă de 3,325 determinată picnometric şi se topeşte la 661°C.

Din determinările de dilatare termică, s-a constatat cea mai mare dilatare în direcţia *axei b*, atribuindu-se structurii stratificate.

Pentaoxidul de vanadiu este slab paramagnetic. Prin încălzire la 600°C în curent de hidrogen se obţine un oxid mixt, cu compoziţia $V_2O_{3,29}$, care (determinat roentgenografic) constă predominant din V_2O_3. La temperaturi mai ridicate pînă la 1200°, faza finală este V_2O_3.

Reacționează cu fluorul la 475°, rezultînd VOF_3 volatilă; cu clorul începe să reacționeze la 450°, iar la 500° distilă $VOCl_3$ galbenă. Prin reducerea cu cărbune, s-a dovedit roentgenografic că la 600° se formează V_6O_{13}, iar la 650° V_2O_4. Bioxidul de sulf îl reduce la 558° pînă la V_5O_{13}, iar apoi la V_2O_4.

V_2O_5 este puțin solubil în apă (0,007 g/l), dînd soluții galbene deschis cu caracter acid. Se dizolvă atît în acizi tari cît și în baze.

Acvooxizi de vanadiu (V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$. În literatură se menționează hidrații $V_2O_5 \cdot 2H_2O$, $V_2O_5 \cdot H_2O$ și $V_2O_5 \cdot 0{,}5\ H_2O$. Atît di- cît și monohidratul se obțin prin tratarea la temperatura camerii a unei soluții de vanadat de amoniu (15 g în 7 l H_2O), cu HNO_3 conc. (20 ml, $d = 1{,}4$). Precipitatele separate (după 28 în cazul dihidratului și 18 zile în cazul monohidratului) se spală prin decantare, de 10 ori, cu cîte 7 l de H_2O și se usucă la aer. În primul caz precipitatul brun-șocolatiu are compoziția $V_2O_5 \cdot 2{,}05$ și este roentgenomorf; în cel de al doilea caz precipitatul este de culoare galbenă portocalie și are compoziția $V_2O_5 \cdot 1{,}04\ H_2O$.

Hemihidratul $V_2O_5 \cdot 0{,}5\ H_2O$ se formează la deshidratarea monohidratului. Din determinările de raze X rezultă că are o rețea V_2O_5 ceva mai lărgită, incomplet ordonată. Existența dihidratului este însă nesigură.

Pentaoxid de vanadiu coloidal. Se cunosc mai multe metode pentru prepararea soluțiilor coloidale de pentaoxid de vanadiu. Majoritatea studiilor asupra comportării solilor de V_2O_5 s-au făcut pe soli care au fost preparați prin dispersarea în apă a pentaoxidului de vanadiu, obținut prin tratarea vanadatului de amoniu cu acizi *(Biltz)*.

După *metoda lui Müller*, se poate prepara un sol prin turnarea unei topituri de V_2O_5 în apă distilată (rece sau caldă) și agitare puternică, urmată de filtrare.

Un sol de V_2O_5 se mai poate obține, prin descompunerea cu apă fierbinte a acidului vanadic, rezultat la filtrarea unei soluții de vanadat de amoniu (0,5%) prin Amberlit IR. 120.

Micelele de pentaoxid de vanadiu coloidal pot fi observate, în general, la ultramicroscop; sînt lungi, rigide, sub formă de bastonașe și prezintă mișcare browniană.

Din fotografiile efectuate la microscopul electronic s-a constatat că sînt particule foarte alungite și de dimensiuni variabile (putînd ajunge pînă la $1500 \times 100 \times 50$ Å și chiar mai mult).

Aceste particule nu sînt omogene și se comportă ca multipoli, avînd, în special, în solii îmbătrîniți, un moment electric permanent destul de ridicat, ceea ce ar implica o aranjare progresivă în interiorul micelei. Se pare însă că în anumite condiții sarcina lor electrică se repartizează uniform pe suprafața micelară.

Din studiile electronografice s-a dovedit că, imediat după prepararea solului, particulele sînt amorfe, dar prin îmbătrînire are loc o cristalizare treptată.

Dimensiunea bastonașelor crește în timp pînă cînd se formează o împîslire, care poate determina coagularea. Creșterea are loc în direcția longitudinală, dar se observă și o mărime a diametrului.

La îmbătrînirea solului joacă un rol de seamă temperatura, concentrația electroliților, radiațiile ultra-violete.

Densitatea solilor crește cu concentrația, iar viscozitatea este cu atît mai mare, cu cît pentaoxidul dispersat este mai pur. În decursul îmbătrînirii, viscozitatea solilor concentrați crește, iar a celor diluați scade.

Sub acțiunea unui cîmp electric sau magnetic, solii de V_2O_5 prezintă anizotropie, care se manifestă prin dicroism și birefrigență. S-a constatat că un sol (după *Biltz*) vechi de 2 spătămîni (cu o concentrație $> 0{,}3\%$) conține două feluri de micele; cele mai mici au o birefrigență pozitivă, iar agregatele mai voluminoase o birefrigență negativă, deci este un sistem tactoid.

În cursul curgerii există o anizotropie optică datorită mișcării solului, micelele orientîndu-se în direcția curentului de curgere; birefrigența de curgere este pozitivă.

Sub influența diferiților factori, solii de V_2O_5 coagulează. Această transformare poate avea loc și prin simplă diluție, sau prin răcire. De exemplu, un sol cu 0,02% V_2O_5 nedializat sau unul dializat, cu 0,13% V_2O_5, după înghețare la $-5°$, $-15°$ și $-21°$, se prezintă după desghețare, parțial coagulat, în timp ce după înghețare în oxigen lichid la $-182°$, și topire, nu se observă nici o coagulare.

Solii de V_2O_5 pot fi coagulați și de soli pozitivi ai acvooxizilor de Fe, Al, Cr.

Prin adăugarea de electroliți se determină mai întîi formarea și creșterea particulelor alungite, apoi coagularea. Intermediar se formează un gel tixotrop, adică susceptibil de a trece în sol prin agitare și de a reveni în stare solidă, la încetarea acesteia. Durata de revenire, prin ședere, depinde de timpul cît a fost agitat și de temperatură. În prezența unei concentrații mari de electrolit se formează geluri tulburi ne-tixotrope.

În alte condiții, de exemplu, în prezența ionilor de litiu, gelul poate fi și reopex (se întărește sub acțiune deformatorie).

În cazul solilor de V_2O_5, cu particule anizometrice, datorită concatenării tetraedrilor VO_4, tixotropia este determinată de aranjamentul diferit al particulelor, prin care se împiedică curgerea.

În cazul unei coagulări orientate (ionotropie), ionii coagulanți (prin adăugarea unui cristal sau a unei picături dintr-o soluție concentrată a electrolitului, în centrul solului) determină o aranjare a particulelor din solul care coagulează, rezultînd geluri optic anizotrope, orientate pe direcțiile respective.

Soluții apoase de V_2O_5 și vanadați ai V(V). Soluțiile de V_2O_5 în baze și acizi, au format obiectul a numeroase studii, pentru a pune în evidență speciile existente și echilibrele dintre acestea.

În acest scop au fost folosite măsurători de difuziune și dializă, de sedimentare cu ultracentrifugă, titrări crioscopice, conductometrice și potențiometrice, studii spectrofotometrice, spectre Raman.

Astfel au fost observați, în soluțiile de vanadat, o serie de ioni monomeri și polimeri. Aceștia din urmă se formează prin condensarea reversibilă a ionilor monomeri de vanadat, la ioni isopolivanadici respectiv acizi izopolivanadici, ceea ce poate conduce la un număr foarte mare de echilibre. Tipul de ioni existenți în soluție, depinde esențial de *p*H-ul soluției și de concentrație. Astfel, la concentrații mai mici ca 10^{-4} atom g V/1, în tot domeniul de pH(1—14) nu există ioni monomeri. Polimerii se formează în soluții mai concentrate.

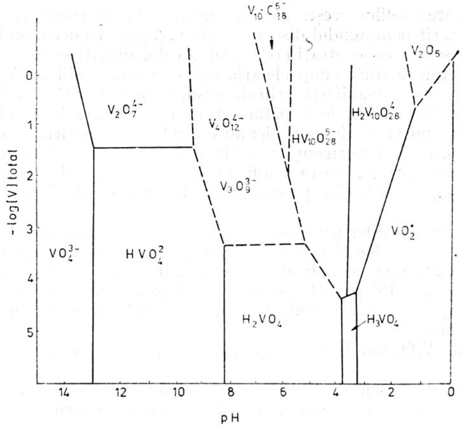


Fig. 14.3. Diagrama de echilibru la 25° a vanadaților în soluție apoasă, în funcție de valorile *p*H-ului și concentrației.

Natura speciilor care se formează a fost și într-un anumit grad este, încă controversată.

În figura 14.3 sînt prezentate domeniile de existență ale diferitelor specii, în funcție de *p*H-ul și concentrația soluțiilor.

Deoarece determinările în soluții apoase diluate nu pot stabili gradul de hidratare ale diferitelor specii care se formează, formulele atribuite acestora sînt arbitrare, indicîndu-se deobicei forma cea mai săracă în apă.

Pe baza datelor obținute ar avea loc următoarele echilibre mai importante și anume:.

în soluții alcaline:

$$VO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [VO_3(OH)]^{2-}$$

$$2[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [V_2O_6(OH)]^{3-} + H_2O$$

$$[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [VO_2(OH)_2]^-$$

$$3[VO_3(OH)]^{2-} + 3H^+ \rightleftharpoons V_3O_9^{3-} + 3H_2O$$

iar în soluții acide:

$$[V_{10}O_{28}]^{6-} + H^+ \rightleftharpoons [HV_{10}O_{28}]^{5-}$$

$$[HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+ \rightleftharpoons [H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$$

$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+ \rightleftharpoons 10VO_2^+ + 8H_2O$$

Din aceste echilibre se observă că în soluţii puternic bazice se formează ionul VO_4^{3-} tetraedric (din spectrele Raman şi RMN).

Dacă acidul ortovanadic, HVO_4, nu este stabil în soluţie apoasă, se cunosc însă ortovanadaţi ai metalelor alcaline alcalinopămîntoase şi ale altor metale (de exemplu Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl^{I}, lantanide, Pb, Th).

La bazicitate mai redusă are loc întîi protonarea ionului VO_4^{3-} şi apoi formarea speciei binucleare $[V_2O_6(OH)]^{3-}$.

Acidul divanadic, $H_4V_2O_7$ nu se cunoaşte în stare liberă, dar au fost obţinuţi divanadaţi alcalini, de exemplu $Na_4V_2O_7 \cdot 18H_2O$, precum şi ai altor metale.

Prin scăderea bazicităţii soluţiei are loc formarea speciei trinucleare $[V_3O_9]^{3-}$.

În stare solidă se cunosc metavanadaţi ai metalelor alcaline, ca de exemplul KVO_3, $KVO_3 \cdot H_2O$, ca şi ai altor metale. Metavanadaţii de K, NH_4, Rb şi Cs sînt izostructurali. Structura compusului KVO_3 constă din lanţuri infinite de tetraedri VO_4, uniţi prin colţuri (ca şi tetraedrii SiO_4 în diopsid). În aceşti tetraedri există două feluri de legături V—O; aceea dintre atomii de vanadiu şi cei de oxigen, care leagă tetraedrii între ei este de 1,81 Å iar cealaltă (dintre V şi ceilalţi doi atomi de oxigen) este de $1{,}66 \pm 0{,}01$ Å.

În ce priveşte compusul $KVO_3 \cdot H_2O$, în reţeaua cristalină, fiecare atom de vanadiu este legat de 5 atomi de oxigen, formînd bipiramide trigonale distorsionate. Aceşti poliedri VO_5 sînt astfel uniţi, încît formează catene continue de-alungul axei *C*.

Deşi aceşti vanadaţi cristalini pot fi obţinuţi din soluţii, aceasta nu înseamnă că în soluţie există numaidecît aceste specii, deoarece astăzi se ştie că pot exista echilibre (care se pot stabili foarte lent) între compuşii solizi şi soluţiile din care s-au separat, fără ca să existe aceleaşi specii în ambele faze.

Prin acidularea pînă la $pH \sim 6{,}5$ a soluţiilor incolore de V_2O_5 în hidroxid alcalin, soluţiile devin portocalii, iar la $pH \sim 2$ se separă precipitatul brun de V_2O_5, care se redizolvă, în acid mai mult, formînd ionul dioxovanadiu (V), VO_2^+.

Din soluţiile portocalii se separă cristale portocalii, care nu sînt altceva decît hidraţii speciilor portocalii din soluţie. Au fost obţinuţi compuşii solizi $K_2Zn_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$, $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$ şi $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$ a căror structură determinată roentgenografic a arătat că în decavanadaţi $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ există 10 octaedri VO_6, uniţi între ei, prin muchii comune. Prin încălzirea soluţiilor cristalelor portocalii precipită vanadaţi mai puţin solubili, ca $K_3V_5O_{14}$ şi KV_3O_8.

Peroxovanadaţi. Acizi peroxovanadici nu au putut fi puşi în evidenţă, în schimb se cunosc unii peroxovanadaţi alcalini. Prin diferite metode fizicochimice (crioscopie, calorimetrie, spectrofotometrie, conductibilitate electrică, potenţiometrie) au fost puşi în evidenţă o serie de ioni peroxovanadici şi au fost studiate în soluţie apoasă echilibrele între diferiţi ioni oxo- şi peroxovanadici.

Astfel în domeniu puternic alcalin, la tărie ionică mare şi concentraţie mare de apă oxigenată există ionul albastru-violet $V(O_2)_4^{3-}$. În prezenţa unui exces de H_2O_2 şi NaOH se formează ioni peroxovanadici galbeni $V(O)(O_2)_3^{3-}$ şi

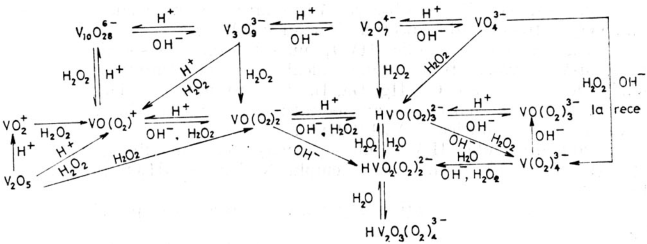


Fig. 14.4. Transformările în soluție apoasă între speciile oxovanadați (V) și peroxovanadați (V).

$HV(O)(O_2)_3^{2-}$. La concentrație mică de H_2O_2 și în domeniu mai puțin alcalin există ionii peroxovanadici galbeni $V(O_2)(O_2)_3^{3-}$ și $HV(O_2)(O_2)_2^{2-}$, care la concentrație mare de vanadiu trec în specia dimeră $HV_2(O)_3(O_2)_4^{3-}$. În domeniu aproape neutru se formează peroxovanadatul galben-portocaliu $V(O)(O_2)_2^-$ care are proprietăți puternic acide. În mediu acid este stabil cationul roșu $V(O)(O_2)^+$.

În schema de mai sus sînt redate tranzițiile dintre diferitele specii oxo- și peroxovanadice: Numărul grupelor peroxo, legate de fiecare atom de vanadiu crește cu *p*H-ul soluției. Speciile *peroxo* sînt mai acide decît cele *oxo*.

În stare solidă s-au obținut tetraperoxovanadați alcalini $M_3^IV(O_2)_4$, (M^I = Li, Na, K, NH_4); cel de litiu conține apă, iar sarea de potasiu se cunoaște și ca dihidrat. Compusul $K_3V(O_2)_4$ este izomorf cu $K_3Cr(O_2)_4$. Dintre diperoxovanadați se cunosc în stare pură $KH_2VO_2(O_2)_2 \cdot H_2O$ și $RbH_2VO_2(O_2)_2$. Sarea de amoniu ar avea compoziția $(NH_4)_2HVO_2(O_2)_2 \cdot$ $\cdot\ xH_2O$. Existența celor de litiu și sodiu este nesigură.

14.1.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compușii vanadiului cu sulful. Vanadiul formează mai multe sulfuri cu compoziții care variază de la V_3S la VS_4. În urma revizuirii materialului existent pînă în 1967 și pe baza lucrărilor din ultimii ani, ar exista următoarele faze: V_3S (α și β), V_5S_4, VS_{1+x} ($x = -0{,}02$), $VS_x(1{,}0 < x < 1{,}5)$, VS, V_7S_8, V_3S_4, V_2S_3, V_5S_8, VS_4.

În general au fost preparate prin încălzirea în vid, la diferite temperaturi, a vanadiului și sulfului, foarte pure (în anumite proporții), în creuzet de alumină, introdus în tub de cuarț închis.

Se cunosc deci două subsulfuri de vanadiu și anume V_5S_4 și V_3S.

Subsulfura V_3S există în două modificații și anume: αV_3S, (cea de temperatură ridicată), care se obține prin răcirea bruscă, de la 1400°, a topiturii celor două elemente (3V: 1 S) și βV_3S (cea de temperatură joasă), care se obține din αV_3S, prin menținerea acesteia (timp de o lună) la 825°. Ambele

forme sînt tetragonale (formează monocristale aciculare tetragonale) cu structuri foarte înrudite. Astfel structura *modificației* αV_3S se aseamănă cu tipul Ni_3P, în timp ce βV_3S are o structură care poate fi considerată ca o formă de trecere între aceea a αV_3S și aceea de tip βW. În ambele modificații, o parte dintre atomii de vanadiu sînt înconjurați de 4 atomi de sulf, sub forma unui tetraedru deformat, în timp ce ceilalți atomi de vanadiu au numai doi atomi de S vecini.

Densitatea la 25°C (determinată picnometric) este 5,895 g/cm³ pentru αV_3S și 5,939 g/cm³ pentru βV_3S.

Probele cu compoziții $VS_{0,45}$, $VS_{0,50}$, $VS_{0,55}$, $VS_{0,667}$, $VS_{0,75}$ $VS_{0,80}$, care după ce au fost încălzite la 1400° și răcite la 1000°, apoi călite brusc în apă și final supuse unui tratament termic la 800°C, examinate roentgenografic, au arătat, pe lîngă faza βV_3S, prezența unei faze noi care, la compoziția $VS_{0,80}$ corespunde la V_5S_4.

Aceasta are o structură tetragonală (a = 8,988 Å și c = 3,224 Å) și este izostructurală cu Ti_5Te_4 (și probabil cu V_5Se_4).

La 927°C se disproporționează în VS și V_3S.

Diagramele de raze X ale probelor, între limitele $VS_{0,98}$ și $VS_{1,55}$ au indicat prezența unei faze $VS_{1\pm x}$, cu constante reticulare, variind în mod continuu, care are o serie de structuri de tip NiAs. Pentru compoziția stoichiometrică VS este ortorombică cu suprastructură (de tip MnP). La 727°C trece în rețeaua NiAs.

Suprastructuri mai importante au fost găsite pentru compozițiile $VS_{1,025}$ și $VS_{1,05}$ și substructuri hexagonale în domeniul $VS_{1,05}$ pînă la $VS_{1,125}$. Prin lipsa a trei atomi de vanadiu, în celula elementară, compoziția stoichiometrică a sulfurii este V_7S_8 (analog cu Fe_7Se_8). Dacă crește mai departe conținutul de sulf, structura devine monoclinică și rămîne astfel pînă la limita fazei, care corespunde la compoziția $VS_{1,55}$. Deformarea monoclinică trece printr-un maxim, în apropierea compoziției $VS_{1,325}$ sau V_3S_4 (fiecare strat de atomi de vanadiu este ocupat pe jumătate), cu caracter metalic și paramagnetism independent de temperatură.

O nouă structură monoclinică (cu lacune în planurile cu atomi de V) a fost obținută în cazul probelor de compoziție $VS_{1,60}$, (V_5S_8) răcite brusc dela 800°.

Probe, care conțin mai mult sulf decît $VS_{1,60}$ au putut fi prepaprate numai prin încălzire prelungită la temperaturi sub 400°.

Roentgenografic nu s-a mai putut observa nici o altă fază între $VS_{1,60}$ și VS_4.

Sulfura VS_4 se găsește în natură ca patronită. Prin încălzirea prelungită (4 luni) la 400° în vid, în tub de cuarț închis, a fazei $VS_{1,5}(V_2S_3)$ cu sulf, în raport stoichiometric și răcire lentă (4 luni) la 100°, s-au obținut cristale negre, lungi, aciculare, împîslite, cu luciu metalic, cu ceva sulf, în minus față de compoziția teoretică VS_4.

Această sulfură are o structură fibroasă, asemănătoare întrucîtva cu aceea a SiS_2, însă cu ioni $(S_2)^{2-}$ ca anioni. Ionii de vanadiu formează de asemenea perechi, ceea ce explică diamagnetismul compusului. Prin descom-

punerea termică s-a obținut $V_{1+p}S_2$ ($p \simeq 0,2$), cu o structură intermediară între tipul $Cd(OH)_2$ ($p = 0$) și tipul NiAs ($p = 1$).

Este nesigură existența sulfurii V_2S_5 (obținută prin descompunerea termică a tiovanadatului de amoniu $(NH_4)_2(VS_4)$ termic instabilă și amorfă față de raze X și cu totul îndoelnică sulfura VS_2.

Compușii vanadiului cu seleniul. În sistemul V—Se există, în stare solidă, o serie de faze intermediare cu domenii de omogeneitate mari, astfel încît, ca și în cazul altor sisteme ale calcogenelor cu majoritatea metalelor tranziționale, noțiunea de combinații stoichiometrice își pierde sensul.

Din studiile întreprinse, în general, pe cale roentgenografică, s-au dedus următoarele faze intermediare: V_5Se_4, VSe, $V_{29}Se_{32}$ ($\simeq VSe_{1,104}$) V_7Se_8, V_3Se_4, V_2Se_3, V_5Se_8, VSe_2, $V_{1+p}Se_2$ ($0,02 < p \leqslant 0,18$).

Acestea se prepară din elemente, în raportul dorit, prin încălzire la 1550°C, în creuzet de alumină, întrodus într-un tub de cuarț, în care s-a făcut vid.

Se mai pot obține (în special cele cu compoziția $VSe_{>1,12}$) și din cantități calculate de seleniu și $VSe_{\sim 1,3}$ prin încălzire la 750°.

Faza V_5Se_4, care se obține din probele de compoziție $VSe_{0,80}$ pînă la $VSe_{0,85}$, fie prin răcire bruscă dela 750°, fie prin răcire lentă dela 1000°, are o structură tegragonală, centrată, izostructurală cu V_5S_4.

Faza VSe (denumită și faza α) apare în probele cu compoziția $VSe_{1,04}$ pînă la $VSe_{1,13}$ încălzite la 1000°—1100°C, în vid, independent de modul de răcire. De asemenea există, ca singură fază, în preparatele $VSe_{0,98}$ pînă la $VSe_{1,02}$, răcite lent. Această fază, care se prezintă sub forma unei pulberi microcristaline, cenușii, mate, are o structură hexagonală, de tip NiAs.

Faza $V_{29}Se_{32}$, ($\approx VSe_{1,104}$) se observă în preparatele răcite lent, cu un domeniu de omogeneitate îngust între $VSe_{1,10}$ și $VSe_{1,11}$ și cu o suprastructură de tip NiAs.

Faza V_3Se_4, care se obține din elemente (în raportul atomic 3V : 4Se) la 1100°C, în vid, are un domeniu de existență foarte mare. Ca și V_7Se_8 și V_5Se_8, are o structură intermediară între tipurile $Cd(OH)_2$ și NiAs, cu o aranjare ordonată a vacanțelor atomilor de vanadiu.

Alte două faze sînt V_2Se_3 și V_2Se_3'. Prima, denumită și faza β care se formează la $\sim$ 1000°C, cu un domeniu de omogeneitate $VSe_{1,25}$ pînă la $VSe_{1,60}$, cristalizează monoclinic, într-o rețea NiAs deformată, cu raportul axelor $a/b > \sqrt{3}$.

La temperaturi joase există V_2Se_3' (care a fost pusă în evidență, ca fază unică în preparatele de compoziție $VSe_{1,60}$, răcite lent dela 750°C), cu un domeniu de omogeneitate de la aproximativ $VSe_{1,5}$ pînă la $VSe_{1,6}$ și care cristalizează tot monoclinic, într-o rețea NiAs, deformată, cu raportul axelor $a/b < \sqrt{3}$.

Faza V_5Se_8, se obține din elemente, în raport stoichiometric, la 1000°C și are o structură intermediară între tipurile $Cd(OH)_2$ și NiAs, cu o aranjare orodonată a vacanțelor atomilor de vanadiu.

Faza VSe_2, (denumită și *faza* γ) are domeniul de omogeneitate $VSe_{1,70}$ pînă la $VSe_{1,96}$ la 750°C și pînă la $VSe_{\sim 1,90}$ la 1000°C. După unii autori cristalizează într-o rețea CdI_2, puternic deformată.

În sistemul V—Se, s-a găsit și *faza* $V_{1+p}Se_2$ $(0,02 \leqslant p \leqslant 0,18)$ cu o structură intermediară între tipul $Cd(OH)_2$ $(p = 0)$ și tipul NiAs $(p = 1)$.

În ce privește comportarea magnetică, cercetările au arătat că susceptibilitatea magnetică a *fazei* V_5Se_8 crește pronunțat cu descreșterea temperaturii, în timp ce VSe_2, V_3Se_4 și seleniurile mai bogate în vanadiu sînt metalice, cu un paramagnetism independent de temperatură.

Compușii vanadiului cu telurul. În sistemul V-Te există, în stare solidă, o serie de faze intermediare, de tipul V_mTe_n; acestea au fost puse în evidență roentgenografic în telururile de compoziție $VTe_{0,33}$ pînă la $VTe_{2,50}$ (preparate din elemente ca în cazul seleniurilor), fie răcite brusc dela 1000°C sau 750°C fie răcite lent.

Faza V_5Te_4 (*faza* β) este, la 1000°C, singura fază în telururile de compoziție $VTe_{0,70}$ și $VTe_{0,80}$, iar în $VTe_{0,33}$ în echilibru cu vanadiu metalic. La temperatura obișnuită, s-a confirmat prezența ca singură fază, în $VTe_{0,80}$, în telururile de compoziție $VTe_{0,30}$ pînă la $VTe_{0,70}$, alături de V metalic și în $VTe_{>0,8}$ pînă la $VTe_{<1,25}$, alături de $\sim VTe_{1,4}$. Este monoclinică și are probabil o structură înrudită cu aceea a fazei Ti_5Te_4.

Faza $VTe_{1,4}$, (*faza* γ_2) (*faza* V_5Te_8 nestoichiometrică) cu domeniul de existență dela $VTe_{>1,20}$ pînă la $VTe_{1,65}$ la 1000°C, de la $VTe_{1,25}$ pînă la $VTe_{1,70}$ la 750°. Are o structură intermediară între tipurile $Cd(OH)_2$ și NiAs.

Faza V_3Te_4, *izostructurală* cu V_3Se_4, are o structură intermediară între tipurile $Cd(OH)_2$ și NiAs, cu o aranajare simetrică în rețea a vacanțelor atomilor de vanadiu (spre deosebire de $VTe_{1,4}$).

Foarte probabil fazele VTe (*faza* γ_1 care există numai la 1000°C) și $VTe_{1,77}$ (faza γ_3, care există numai la 750°C) sînt identice cu faza $VTe_{1,4}$.

Ditelurura de vanadiu $V_{1+p}Te_2$ $(0,03 \leqslant p \leqslant 0,14)$, care este faza intermediară a sistemului cea mai bogată în telur, observată la 750°C și la temperatură obișnuită, are o structură monoclinică înrudită cu tipul $Cd(OH)_2$.

Pentru probele $V_{1,13}Te$ și $V_{0,88}Te$, răcite brusc dela temperaturi ridicate, s-a găsit o simetrie trigonală sau hexagonală.

14.1.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL ȘI ARSENUL

Compușii vanadiului cu azotul. Pe baza cercetărilor roentgenografice s-a constatat că, în sistemul vanadiu-azot, există două faze: $VN_{0,5}$ și VN.

Astfel debyeogramele efectuate pe VN și pe probe cu conținut ridicat de V (care au fost preparate prin încălzirea la 1000—1100°C, în vid a VN cu pulbere de V) au arătat următoarele:

— pînă la $VN_{0,37}$, în afară de V metalic (*faza* α—cubică centrată) în care azotul abia este solubil, există o azotură hexagonală (*faza* β);

— de la $VN_{0,37}$ pînă la $VN_{0,43}$ există *faza* β;

— de la $VN_{0,43}$ pînă la $VN_{0,71}$ există două faze și anume: *faza* β și o azotură cubică cu fețe centrate (*faza* γ);

— de la $VN_{0,71}$ pînă la $VN_{1,00}$ există numai *faza* γ.

Faza β, $VN_{0,5}$ are domeniul de omogeneitate dela $VN_{0,35}$ la $VN_{0,49} \pm 0,01$, adică între compozițiile stoichiometrice V_3N și V_2N.

Această fază se poate prepara din VN și vanadiu metalic la 1000°—1100°C, prin încălzire la 1100°—1350° și răcire bruscă în vid, sau prin descompunerea termică a fazei VN și eliminînd azotul în vid.

Această fază are o rețea hexagonală compactă, formată din atomi de vanadiu, iar azotul intră în golurile octaedrice (ceea ce este posibil, datorită raportului razelor atomice: $r_N : r_V = 0{,}70 : 1{,}35$).

Domeniul omogen dintre V_3N și V_2N poate fi socotit pentru o structură anti-CdI_2.

Faza β este stabilă la temperatura obișnuită, față de aer și umiditate; stabilitatea față de acizi și baze este mai mică decît în cazul fazei cubice (VN).

Faza VN, are un domeniul de omogeneitate, care se extinde dela $VN_{0,71}$ la VN. Această fază poate fi preparată fie din elemente, fie plecînd dela diferiți compuși. Astfel metalul pur mărunțit, este încălzit în creuzet de alumină întîi la 1000°C, în vid și apoi în curent de azot la 1250°C. Produsul răcit, după sfărămare, este încălzit din nou în curent de azot, pînă cînd compoziția corespunde la formula $VN_{1,00}$.

Azotura VN se mai poate obține prin încălzirea trioxidului de vanadiu la 1100°, în curent de amoniac sau prin încălzirea triclorurii de vanadiu cu clorura de amoniu la 800°C.

Se mai obține, deasemenea în stare pură, prin descompunerea termică a metavanadatului de amoniu, la 1000°—1100°C, în curent de amoniac, sau a compușilor $(NH_4)_3VF_6$ la 600°C, în curent de amoniac și a $(NH_4)_2VCl_5$ la 800°C.

Azotura VN, are o rețea cubică cu fețe centrate, tip NaCl, cu o constantă reticulară $a = 4{,}1398$ Å (pentru $VN_{1,00}$). În domeniul de omogeneitate, aceasta variază linear dela 4,1398 Å pentru $VN_{1,00}$ la 4,0662 Å pentru $VN_{0,72}$.

Nodurile rețelii sînt ocupate de atomi neutri; existența unei rețele atomice rezultă și din conductivitatea electrică. Azotura VN are o conductibilitate metalică cu o valoare pozitivă a coeficientului de temperatură al rezistivității.

Se ajunge la un grad înalt al legăturii metalice în rețea, datorită structurii electronice, care este determinată de proprietatea vanadiului de a primi electronii azotului în banda *d*; caracterul metalic al legăturii V—N este condiționat de raportul razelor atomice (0,53) care conduce la o structură tip NaCl.

Energia de rețea a compusului VN, determinată experimental este $E = 1084$ kcal/mol. Calculată după formula: $E = KE_i + (1 - K)\,E_c$ (în care E_i este fracțiunea ionică a legăturii, egală cu 1882; $E_c = 729$, fracțiune covalentă; iar $K = 40\%$) se obține valoarea $E = 1190$ kcal/mol.

VN este o substanță foarte dură, care se topește peste 2000°C, stabilă, la temperatura obișnuită, la aer și față de umiditate. Limita superioară a stabilității față de oxidare în aer este de 500°—800°C. În timp ca acizii clorhidric și sulfuric diluați nu au nici o acțiune, este atacată de HNO_3 și H_2SO_4, conc., la fierbere.

Nu reacționează cu soluții de hidroxizi, dar se descompune, prin topire cu KOH, cu degajare de amoniac.

Compușii vanadiului cu fosforul. Determinările de descompunere izotermă și cercetările roentgenografice ale probelor obținute, prin încălzire îndelungată, la 1000°C (în cazul VP_2 — la temperaturi mai scoborîte) a vana-

diului cu fosfor în tub închis, în care s-a făcut vid, au arătat că în sistemul V—P există fosfurile: V_3P, VP și VP_2.

În literatură mai este menționat compusul V_2P. S-ar putea să nu existe un compus cu această stoichiometrie simplă și deci cel mai apropiat de această compoziție să fie $V_{12}P_7$, care are o structură anti- Th_7S_{12}.

Fosfura V_3P are o structură tip Ti_3P, în care tetraededrul de atomi metalici înconjoară atomii de fosfor.

Fosfura VP are un domeniu de omogenitate dela $VP_{0,8}$ pînă puțin deasupra compoziției VP. Prin încălzirea la 1200°C în atmosferă de argon a pulberii de vanadiu (0,75 mol) cu Ca_3P_2 (1 mol), în creuzet de alumină, într-un tub de silicat de zirconiu, se obține $VP_{0,95}$. Excesul de fosfură de calciu și calciul care rezultă din reacție, sînt dizolvate într-o soluție 0,1 n de HCl.

Această fosfură, de culoare cenușie închis, cu aspect semi-metalic are o structură tip NiAs ($a = 3{,}18$ Å, $c = 6{,}22$ Å, $c/a = 1{,}96$).

Dealtfel este singura fosfură cu acest tip de structură. Fiecare atom de vanadiu are șase atomi de fosfor la distanța 2,41 Å; distanța P—P cea mai apropiată este de 3,18 Å. Este un bun conductor electric. Încălzită la 1320°C, în atmosferă de argon, se descompune. La temperatura obișnuită este stabilă față de apă și acizi.

Fosfura VP_2 este un compus negru cenușiu, bun conducător de electricitate, care cristalizează monoclinic într-o rețea tip $NbAs_2$. Atomii metalici ocupă vîrfurile prizmelor trigonale, care au o față tetragonală comună, iar jumătate din atomii de fosfor formează perechi.

Prin încălzire VP_2 se descompune repede și trece în VP și P. (La 710°C presiunea vaporilor de fosfor este de 760 Torr).

Compușii vanadiului cu arsenul. În sistemul vanadiu-arsen, s-a stabilit sigur existența compușilor V_3As, cu o structură tip βW (ca și V_3Si și V_3Ge) și VAs (prin încălzirea la 850° a pulberii de vanadiu cu arsen, în tub închis, în care s-a făcut vid și lăsînd să se răcească în cuptor), cu o structură tip MnP.

În afară de acestea s-au mai găsit compusul VAs_2 monoclinic, cu aceiași structură ca $NbAs_2$ și $TaAs_2$, compusul V_5As_3, cu o structură tip W_5Si_3 și compusul care corespunde la 60% atomice V, cu compoziția presupusă V_3As_2.

14.1.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Carburi. În sistemul V—C, în afară de soluția solidă de C în vanadiu (faza α), există, în mod cert, fazele V_2C și VC. Conținutul maxim de C în *faza* α la 1000°C este de ∼ 0,2% în greutate).

Aceste carburi se obțin prin calcinarea la 1400°, în vid, a unui amestec de pulbere de vanadiu și negru de fum, într-un creuzet de grafit.

Faza V_2C, de la $VC_{0,47}$ pînă la $VC_{0,50}$, la 1100°C, un peritectic de la $VC_{0,56}$ pînă la $VC_{0,60}$ pînă la 2165° ± 25°C, este albă strălucitoare, foarte dură și cristalizează hexagonul, izomorfă cu Ta_2C, Mo_2C, W_2C.

Constantele reticulare variază cu conținutul de carbon al fazei: astfel pentru $VC_{0,50}$; $a = 2{,}906$ Å și $c = 4{,}297$ Å.

Pe lîngă această formă mai există una rombică (în special în cazul probelor, care mai conțin vanadiu), care probabil este de tipul Mo_2C și ζFe_2N,

dar al cărui domeniu de existență nu este însă exact delimitat (*Nowotny* și colab. 1965).

O altă formă hexagonală, care eventual conține ceva oxigen, cu o structură de tip ε-Fe_2N are constantele $a = 5,00$ Å și $c = 4,55$ Å. (*Nowotny* și colab. 1967).

Faza VC, reprezentată bine prin formula VC_{1-x} se extinde de la $VC_{0,74}$ la $VC_{0,92}$, iar după alți autori de la $VC_{0,75}$ (sau V_4C_3) la $VC_{0,96}$. În diagrama de stare se află la 2650° ± 35°C (între $VC_{0,85}$ și $VC_{1,2}$) un punct de topire peritectic.

Această carbură poate fi preparată prin încălzirea la 1200° și apoi sinterizarea (10—15 minute) la 1900°—2000°C, a unui amestec de pulbere de vanadiu și negru de fum (presat sub formă de pastile), în creuzet de grafit, introdus într-un tub de cuarț, în care s-a făcut vid. După pulverizare se repetă sinterizarea de mai multe ori, cînd se obține un produs fără oxigen.

Se mai poate prepara VC din oxid de vanadiu și cărbune, încălzit la 1700°—1800°C, în vid.

Această carbură există în oțelurile cu conținut mare de carbon și în oțelurile cu tăiere rapidă.

VC are o structură cubică compactă, tip NaCl, cu atomii de carbon în golurile octaedrice, (cu o constantă $a = 4,137$ Å pentru $VC_{0,94}$) și este izomorfă cu NbC, TiC, ZrC. Este o substanță cenușie cu luciu metalic, dură (microduritatea este de 3000 kgr/mm²).

Fazele V_8C_7 și V_6V_5 pot fi structuri defecte VC_{1-x}, în care atomii de carbon sînt repartizați întîmplător.

Existența unui compus cu formula V_4C_3 este îndoelnică. Probabil să corespundă numai stării limite a fazei VC ($VC_{0,75}$). În unele cazuri, e vorba eventual de carburi (VC), care sînt impurificate cu VN sau VO.

Siliciuri. Cercetările întreprinse în sistemul V—Si, au stabilit existența următorilor compuși: V_3Si, V_5Si_3 și VSi_2.

Siliciura V_3Si se obține prin topirea unui amestec de vanadiu și siliciu (în cantități corespunzătoare) în creuzet de alumină sinterizată, într-un cuptor Tammann, în atmosferă de argon sau în cuptor cu arc electric.

Această siliciură, cu aspect de aliaj, are la temperatura obișnuită o structură cubică, tip β—W, în care atomii de siliciu ocupă colțurile și centrul cubului; cei șase atomi de vanadiu se găsesc în fețele cubului, formînd un aranjament icosaedric distorsionat în jurul atomilor de siliciu.

Este izomorfă cu V_3Ge, Cr_3Si, Mo_3Si, Mo_3Ge; formează soluții solide de substituție prin înlocuirea vanadiului cu niobiu sau tantal și deasemenea o serie continuă de soluții solide cu Cr_3Si și Mo_3Si.

La 21,0 ± 0,5°K structura cubică trece într-una tetragonală; la 17°K și sub această temperatură, raportul axelor are valoarea $c/a = 1,0024 \pm 0,0002$.

V_3Si este un supraconductor, cu o temperatură de tranziție la 17,5°K. Compusul V_3Si se topește cu descompunere, la 2030°C.

Siliciura V_5Si_3 se obține prin topirea componentelor (în raportul respectiv) în cuptor cu arc electric. Astfel proba cu 24,7% Si (în greutate), topită în arc electric, corespunde la V_5Si_3 și din determinările de raze *X* rezultă că este tetragonală, cu structură W_5Si_3. Aceasta conține atomii de siliciu în două configurații: un atom de siliciu într-o antiprismă pătratică, formată

din opt atomi metalici; celălalt se află într-un strat cu atomi metalici formînd o rețea de triunghiuri, pătrate și hexagonale.

Prin înlocuirea vanadiului cu niobiu sau tantal se formează soluții solide.

Prin încălzire la 1400°, în curent de amoniac se formează mai ales VN.

Siliciura VSi_2 (cu 52,4% Si) se prepară prin sinterizarea unui amestec de pulbere de vanadiu și siliciu (în raport stoichiometric), în creuzet de alumină, într-un cuptor Tammann în atmosferă de argon.

Din determinările de raze X (pe pulberi și monocristale) s-a stabilit că VSi_2 are o structură tip $MoSI_2$. Se topește la 1670°, și cu $NbSi_2$ și $MoSi_2$ formează soluții solide.

Disiliciura de vanadiu este o substanță foarte stabilă, nefiind atacată de soluții de hidroxizi sau de acizi minerali (sau amestecuri ale acestora), cu excepția unei soluții diluate de HF, care o atacă chiar la rece.

14.2.5.6. COMPUȘI CU BORUL (BORURI)

Cercetările roentgenografice și texturale pe probe sinterizate normal și sub presiune, ca și pe probe topite au condus la stabilirea următorilor complecși: V_3B_2, VB, V_3B_4 și VB_2.

Borura V_3B_2, (cu 12,4% B) este izostructurală cu U_3Si_2, atomii de bor formînd perechi izolate.

Această borură destul de dură (microduritatea de 220 Kg/mm^2 la o încărcare de 50 g) se topește la 2070°C.

Borura VB (cu 17,5% B) se prepară prin încălzirea în vid la 1100° și apoi în cuptor cu arc electric în vid, a unui amestec de vanadiu și bor fin pulverizat și presat sub formă de bare, sau prin încălzirea la 1650° a unui amestec intim de V_2O_3, B_2O_3 și C, în creuzet de grafit, în atmosferă de hidrogen.

Această monoborură este ortorombică, izomorfă cu CrB, în care atomii de bor formează lanțuri în zigzag, aflîndu-se în prizmele trigonale, ale căror vîrfuri sînt ocupate de atomii metalici.

Monoborura are o microduritate de 2300 Kg/mm^2 la o încărcătură de 50 g și se topește la 2250°. Este paramagnetică.

Borura V_3B_4 (cu 22,1% B) este ortorombică, izomorfă cu Cr_3B_4, Nb_3B_4, Ta_3B_4 și Mn_3B_4. Aceste boruri, bogate în bor, conțin lanțuri paralele de atomi de bor, cu atomii de bor în centrele prizmelor trigonale ale atomilor metalici. Prizmele au comune fețele rectangulare, astfel că atomii de bor sînt într-o linie în zig-zag, de-alungul axei *C*, a celulelor ortorombice.

Microduritatea, la o încărcare de 50 g, este de 2350 Kg/mm^2. Se topește cu descompunere, la 2300°C.

Diborura de vanadiu, VB_2 (cu 29,8% B) poate fi preparată prin încălzirea unui amestec de pulbere de vanadiu și de bor în creuzet de grafit, din reacția între V_2O_5, B_4C și negru de fum, la 1400°—1900°C, în cuptor, în vid sau prin reducerea amestecului de V_2O_5 și B_2O_5, cu cărbune la 2000°C.

Diborura cristalizează hexagonul, cu o structură tip AlB_2 și este izomorfă cu TiB_2, ZrB_2, NbB_2, TaB_2. Structurile acestor boruri constau din straturi alternative (de-alungul axei C) hexagonale de atomi metalici aranjați

compact și straturi hexagonale independente de atomi de bor (aceștia aflîndu-se în interstiții).

Diborura de vanadiu este dură (microduritate, 2077 kg/mm² la 30 g încărcare), se topește la 2450°C și conduce bine curentul electric. Este stabilă termic și destul de rezistentă la acțiunea acizilor (cu excepția acidului azotic) și bazelor (la temperatura camerii).

14.1.5.7. HALOGENURI ȘI OXOHALOGENURI

După cum se poate vedea din tabelul următor, nu se cunosc toate halogenurile posibile teoretic, pe baza stării de oxidare a vanadiului (tabelul 14.2).

Astfel nu se cunosc monohalogenuri V*X*.

Tabelul 14.2

Halogenurile vanadiului

Stare de oxidare	Fluoruri	Cloruri	Bromuri	Ioduri
II	VF_2 albastră $VF_2 \cdot 4\ H_2O$ albastră-violet $VF_2 \cdot H_2O$ verde	VCl_2 verde $VCl_2 \cdot 4H_2O$ albăstrue $VCl_2 \cdot 2\ H_2O$ verde deschis	VBr_2 cafenie $VBr_2 \cdot 6H_2O$ albastră-violet $VBr_4\ 4H_2O$ albăstrue $VBr_2 \cdot 2H_2O$ verde deschis	VI_2 violetă-roșiatică $VI_2 \cdot 6\ H_2O$ cristale roșii-violete $VI_2 \cdot 4\ H_2O$
III	VF_3 verde cenușie $VF_3 \cdot 3H_2O$ verde	VCl_3 violetă $VCl_3 \cdot 6H_2O$ verde $VCl_3 \cdot 4H_2O$ verde $VOCl$ brună	VBr_3 neagră cenușie $VBr_3 \cdot 6H_2O$ verde $VOBr$ violetă	VI_3 brună neagră $VI_3 \cdot 6H_2O$ verde
IV	VF_4 verde VOF_2 galbenă	VCl_4 roșu-brun $VOCl_2$ verde $VOCl_2$ cu 5 și 2,5 H_2O	VBr_4 roșie l (−78°C) $VOBr_2$ brună —	
V	VF_5 albă VOF_2 VOF_3 albă gălbuie	— VO_2Cl $VOCl_3$ lichid roșu brun	— — $VOBr_3$ lichid roșu deschis	

În cazul compusului VF, entalpia de reacție de −120 Kcal/mol la temperatura camerii calculată pentru reacția de descompunere $2VF \longrightarrow VF_2 + V$, arată că monofluorura este instabilă termodinamic.

De asemenea, în cazul celorlalte monohalogenuri, din energiile de rețea, calculate cu ajutorul relației simplificate a lui *Kapustinschi* s-au obținut următoarele valori pozitive pentru entalpia de formare (ΔH_{298}) din vanadiu

solid și halogen gazos: 23 Kcal/mol pentru VCl, 36 pentru VBr și 54 pentru VI. Și valorile entalpiilor de reacție (deduse din energiile de rețea și datele termodinamice) pentru reacțiile $VX \longrightarrow V + 1/2\ X_2$ și $2\ VX \longrightarrow VX_2 + V$ pledează pentru instabilitatea acestor halogenuri.

În stare de oxidare superioară nu se cunoaște decît VF_5. Dealtfel, în cazul iodurilor nu s-au putut prepara nici compuși în stare de oxidare IV și nici oxoioduri.

Combinațiile cu fluorul. Caracteristic pentru acești compuși este capacitatea accentuată de a forma combinații complexe. Însă din soluțiile neutre sau acide ale fluorurilor VF_4 și VF_5, în prezență de alte fluoruri, din cauza tendinței puternice de a hidroliza, se obțin totdeauna fluorocomplecși care provin de la oxofluorurile corespunzătoare VOF_2, VOF_3 sau VO_2F. Fluorocomplecși propriuziși, în aceste stări de oxidare (care să nu conțină oxigen) se obțin numai pe cale uscată sau în solvenți neapoși.

Difluorura de vanadiu VF_2, a fost preparată relativ de curînd prin reducerea trifluorurii cu hidrogen și HF, la temperaturi ridicate. Este un produs albastru cu structură tip rutil.

Se cunosc mai de mult hidrații cu 4 și 1 mol. H_2O. Prin reducerea electrolitică (în atmosferă inertă, catod de Hg și anod de cărbune, separați cu o diafragmă de Al_2O_3) a unei soluții aproape neutre de VF_2 în apă (cu maximum 5% V) și concentrare ulterioară a soluției în exsicator de vid se obține o pulbere cristalină albastră violetă, cu compoziția $VF_2 \cdot 4\ H_2O$.

Prin încălzire la 100°C în vid rezultă monohidratul sub forma unei pulberi amorfe verzi.

Trifluorura de vanadiu, VF_3, se formează alături de VF_3 volatilă, prin încălzirea tetrafluorurii de vanadiu, în vid, între 100 și 120°, într-o aparatură de cuarț, sau prin fluorurarea la cald a triclorurii de vanadiu cu HF, în curent de azot, într-un tub de platină.

Trifluorura de vanadiu se mai poate obține prin descompunerea termică la 500—600°C a compusului $(NH_4)_3VF_6$, perfect anhidru, în curent de azot sau heliu.

Este o pulbere galben-verzuie, care cristalizează romboedric, într-un tip de rețea caracteristică (fig. 14.5).

Fiecare atom de vanadiu este înconjurat de 6 atomi de F sub formă de octaedri aproape regulați. Aranjarea atomilor de fluor se aseamănă cu o aranjare hexagonală compactă.

Trifluorura de vanadiu este isostructurală cu CoF_3 și FeF_3. Trifluorura se topește la 1406° ± ± 15°C (determinare în capsulă de platină, în atmosferă de He).

Momentul magnetic, $\mu = 2{,}55 \pm 0{,}1$ M.B. este mai mic decît valoarea teoretică a magnetismului de spin pur a doi electroni impari (2,83 M.B.).

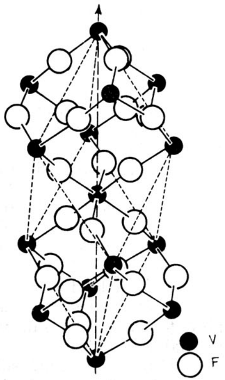


Fig. 14.5. Structura trifluorurii de vanadiu.

Trifluorura de vanadiu este mult mai stabilă decît triclorura, deoarece nici la temperaturi mai ridicate nu se descompune, pentru a da VF_2. Este aproape insolubilă în apă și insolubilă în alcool, eter, acetonă.

Trihidratul, $VF_3 \cdot 3\ H_2O$, se obține prin dizolvarea trioxidului de vanadiu în HF · 70% și concentrarea pe baie de apă, în absența aerului. Cristalizează în romboedri de culoare verde. Din determinările roentgenografice rezultă că are o structură ca $\beta AlF_3 \cdot 3\ H_2O$. Are un moment magnetic de 2,77 M.B.

La aer devine eflorescentă; prin încălzire la 100° în curent de azot pierde o moleculă de apă.

Trifluorura formează fluoruri complexe, cu diferite fluoruri metalice.

Tetrafluorura de vanadiu, VF_4. Se formează din reacția între VCl_3 și fluor, la 180°, în atmosferă de argon, cînd VF_5 sublimă și rămîne VF_4. În stare pură se poate obține din VCl_4, în mediu inert de $CFCl_3$ (răcit la −78°, prin care se barbotează un curent de azot, prin tratare cu acid fluorhidric lichid anhidru și încălzire ulterioară pînă la temperatura camerii; apoi se îndepărtează solventul și excesul de HF, prin încălzirea la 30°−35°.

Se poate obține din reacția între VCl_4 și CH_3CHF_2 (în C_2H_5Cl anhidră) în autoclav, în atmosferă de azot, întîi la −78° și apoi la 60° (*Natta* și colaboratorii, 1964).

Tetrafluorura de vanadiu este o pulbere cristalină de culoare verde deschis, cu o rețea hexagonală; este foarte higroscopică, urme de umiditate colorînd-o în brun. Se dizolvă în apă cu o culoare albastră, rezultînd VOF_2. Se dizolvă în acetonă, dar este greu solubilă în alcool etilic și insolubilă în eter, benzen, toluen.

Soluțiile apoase formează cu fluoruri metalice, fluoruri complexe, care derivă de la VOF_2,

Tetrafluorura este instabilă termic, descompunîndu-se în vid, la 100°−120°C: $2VF_4 \longrightarrow VF_3 + VF_5$. Păstrată chiar în tub închis, la presiunea atmosferică, după cîteva zile se poate constata prezența trifluorurii.

Reacționează cu KF și CsF (în SeF_4 lichidă) formînd K_2VF_6 și Cs_2VF_6.

Pentafluorura de vanadiu, VF_5, rezultă, sub forma unui sublimat alb, volatil, alături de celelalte fluoruri, dacă se lasă să acționeze fluorul asupra vanadiului sau clorurilor de vanadiu.

Se prepară prin fluorurarea triclorurii de vanadiu, la o temperatură mai mare de 50°, sau prin încălzirea vanadiului la 200° (sub formă de pilitură sau șpan într-un aparat din *aliaj Monel*) în atmosferă de ClF_3 și îndepărtarea ulterioară a combinațiilor volatile ClF_3 și HF la −40° (urmele de HF sînt reținute de pulberea de NaF încălzită mai întîi la 700°C). O metodă adecvată constă în încălzirea tetrafluorurii de vanadiu, în vid la 100°−120°C (într-o aparatură din cuarț) cînd rezultă VF_5 volatilă, alături de VF_3.

Se poate obține comod prin încălzirea la 330° a compusului KVF_6 (care rezultă la dizolvarea VF_4 în BrF_3 topită în prezență de KF).

Pentafluorura de vanadiu poate fi purificată prin distilare în vid, în absența umidității sau prin distilare fracționată peste NaF (încălzită în prealabil la 750°).

Este o substanță solidă albă, care se topește, la temperatura camerii (P_t = 19,5° ± 0,5°C) dînd un lichid galben deschis, care fierbe la 48,3° ± 1°C (prin extrapolare, din determinările de tensiune de vapori).

Determinările roentgenografice au arătat că VF_5 solidă are o structură catenară infinită formată din unități ($VF_4F_{2/2}$) aproximativ octaedrice, unite prin punți de F aproape cis simetrice. Structura este bazată pe o rețea aproape compactă (mai aproape de cea hexagonală decît cubică) de atomi de fluor, iar atomii de vanadiu ocupă golurile octaedrice (unghiul V—F—V fiind de 150°).

Determinările de difracție de electroni au arătat că, în stare gazoasă, VF_5 este monomeră (cu simetrie D_{3h}). O comparație între spectrele Raman ale pentafluorurii, în stare gazoasă și lichidă, a condus la concluzia că, aproape de temperatura camerii, VF_5 lichidă este mult polimerizată, probabil prin punțile de F (în concordanță cu valoarea ridicată a *constantei Trouton* și a viscozității mari).

Pentafluorura de vanadiu este foarte higroscopică și se colorează în galben la aer umed, rezultînd oxofluoruri. Se dizolvă ușor în apă, alcool și acetonă cu o culoare galbenă pînă la galbenă-roșietică. Pentafluorura reacționează cu NOF, dînd hexafluorovanadat de nitrosil $NOVF_6$, alb nevolatil, iar cu NO_2F (la −78°C) hexafluorovanadat de nitril NO_2VF_6.

Este un agent fluorurant, aproape tot așa de energic ca BrF_3 (și mai puternic ca IF_5). Astfel, un curent de azot, cu vapori de VF_5, acționează la 1100°C asupra negrului de fum, rezultînd CF_4 (și puțin C_2F_6); la temperatura obișnuită recționează cu CCl_4, dînd $CFCl_3$ (alături de CF_2Cl_2, CF_3Cl și CF_4). Reacționează, deasemenea, cu CBr_4 și CI_4.

Cu SO_2 și SO_3 (în absență de umiditate) formează SOF_2, respectiv $S_2O_5F_2$, reacțiile avînd loc energic la temperatura camerii.

Oxofluoruri de vanadiu

Oxodifluorura de vanadiu (IV) (*Difluorura de vanadil* (IV)) VOF_2, se prepară, în absența aerului și umidității, prin trecerea unui curent de HF, diluat cu azot, peste $VOBr_2$, încălzită întîi la 150—200° C și apoi la 600°—700°, într-un tub de platină. Se răcește în curent de HF și apoi în azot.

Difluorura de vanadil este o substanță solidă galbenă, insolubilă în apă, alcool, eter și puțin solubilă în acetonă. Se cunosc doi hidrați cristalini $VOF_2 \cdot 4\ H_2O$ și $VOF_2 \cdot 2\ H_2O$, primul de culoare *albastră deschis*, iar al doilea *verde*.

Din studiul spectrelor de vibrație, rezultă că, în soluție apoasă, ionul vanadil există ca $[OV(H_2O)_n]^{2+}$, în care probabil n = 5, o parte din H_2O putînd fi înlocuită prin F^-.

Oxotrifluorura de vanadiu (V) VOF_3, se obține ca produs principal la fluorurarea compusului $VOCl_3$ cu ClF_3 sau BrF_3, la temperatura camerii.

Se prepară prin acțiunea fluorului asupra pentaoxidului de vanadiu încălzit la 475°C, în absența aerului sau din reacția dintre V_2O_5 și BrF_3 la temperatura camerii sau ClF_3 în exces la 150°, într-un aparat de *aliaj Monel*.

Pentru îndepărtarea impurităților (oxigen, fluor, acid fluorhidric) produsul preparat este sublimat într-un aparat din politrifluoretilenă și apoi se face vid, operație care se repetă de mai multe ori.

Oxotrifluorura de vanadiu este o substanță solidă albă-gălbuie pînă la galben-deschis. Structura sa cristalină conține unități ($F_{2/2}F(O)VF_2V(O)FF_{2/2}$) care sînt unite prin punți de F *cis* asimetrice, formînd o structură stratificată.

Aceasta reprezintă primul exemplu a unor punți de fluor de tip *di*-μ-F, care leagă atomi metalici hexacoordinați (*Edwards, Taylor*, 1970).

Oxotrifluorura de vanadiu este foarte higroscopică, formînd în aer un lichid brun-roșietic. Se dizolvă ușor în apă, dar este insolubilă, în alcool, acetonă și eter.

Dioxofluorura de vanadiu (V), se obține prin acțiunea fluorului asupra dioxoclorurii de vanadiu (VO_2Cl) la temperatura camerii.

În spectrul IR apar trei benzi (la 558, 875 și 1024 cm^{-1}), care sînt atribuite vibrațiilor ionului VO_2^+. Faptul că nu se observă benzi corespunzătoare vibrațiilor V—F, pledează pentru existența ionilor VO_2^+ și F^-. Este o substanță higroscopică, insolubilă în solvenți nepolari, stabilă pînă la 350°C. Reacționează la cald cu SbF_5, formînd VO_2SbF_6.

Combinații cu clorul. Clorurile vanadiului, în diferite stări de oxidare au ca și fluorurile — proprietatea de a forma în anumite condiții combinații complexe, în care există ionii VCl_6^{4-}, VCl_4^{2-}, VCl_6^{3-} și VCl_4^- și VCl_{4+n}^{4-}(n = 1 — 4).

Diclorura de vanadiu, VCl_2, se obține prin acțiunea acidului clorhidric uscat, la cald, asupra pulberii de vanadiu (850° — 1000°C) sau a ferovanadiului (300 — 400°C). Se mai prepară prin descompunerea la cald a triclorurii de vanadiu, în atmosferă de azot (800°C) sau de argon (630°C) (*Kim, Reed, Stout*, 1970):

$$2VCl_{3(s)} \longrightarrow VCl_{2(s)} + VCl_{4(g)}$$

$$VCl_{3(s)} \rightleftharpoons VCl_{2(s)} + 1/2\ Cl_{2(g)}$$

cînd tetraclorura și clorul se degajă.

De asemenea se poate prepara prin reducerea triclorurii cu hidrogen la 750°C, cu un randament de peste 90% (99,6% VCl_2).

Diclorura se purifică prin sublimare repetată în atmosferă de HCl uscat (în absența oxigenului).

În ce privește structura diclorurii, determinările roentgenografice (pe pulbere și cristal turnant) pe un produs obținut prin întărirea topiturii, au condus la o rețea hexagonală de tip CdI_2 (*modificația* I). Aceiași structură și aceleași constante ale rețelii au fost obținute și de alți autori pe un produs obținut la 950°. S-ar putea ca aceasta să corespundă pentru o modificație stabilă la temperatură ridicată, deoarece roentgeno-diagrama unei dicloruri, preparată la 450° este diferită.

Diclorura este o substanță de culoare verde, cu densitatea 3,09 g/cm^3.

Diclorura este foarte greu udată de apă și formează încet o soluție violetă care absoarbe puternic oxigen. Este puțin solubilă (~ 0,06 g/100 cm^3) în solvenți organici anhidri (alcool, acetonă, eter) soluțiile fiind colorate în albastru.

Se dizolvă greu la cald în H_2SO_4 diluat (în absență de oxigen). Reacționează la încălzire cu acid azotic concentrat și apă regală. Diclorura reacționează cu fluorul (peste 90°) dînd final VF_5.

Prin reducerea electrolitică sau cu amalgam de zinc a soluțiilor clorhidrice ale V^{IV} sau V^{III} în atmosferă de argon, se obțin soluții apoase violete, sensibile la oxidare. În absența aerului aceste soluții sînt stabile, independent de temperatură și concentrație.

Studiul spectral al unei soluții violete de VCl_2 într-o topitură de LiCl-KCl, a dus la concluzia că la 400° există complexul ocatedric VCl_6^{4-}, în timp ce la temperatura de 1000° a topiturii, ar rezulta complexul tetraedric al V^{II}, corespunzător echilibrului;

$$VCl_6^{4-} \rightleftharpoons VCl_4^{2-} + 2Cl^-.$$

Se cunosc doi hidrați: $VCl_2 \cdot 4H_2O$ și $VCl_2 \cdot 2H_2O$. Primul se obține din soluția de VCl_2, preparată electrolitic, după saturare cu acid clorhidric gazos, prin concentrare (în absența aerului) în vid pe P_2O_5. Cristalele, albastre ca oțelul, sînt spălate cu eter, în atmosferă de CO_2. Tetrahidratul este foarte higroscopic și în aer umed se colorează în brun; este solubil în alcool etilic dînd o soluție albastră, și insolubil în acetonă și eter.

Din studiul spectrului în vizibil s-a dedus că tetrahidratul are structura tetragonal distorsionată și trans $[VCl_2(H_2O)_4]$.

Dihidratul, de culoare verde deschis, $VCl_2 \cdot 2\,H_2O$, se obține prin încălzirea tetrahidratului la 80°, în vid, pe $Mg(ClO_4)_2$; la 120° se descompune, din cauza acțiunii oxidante a apei. Ca și tetrahidratul, este solubil în alcool etilic, și insolubil în acetonă și eter.

Dihidratul este polimer și constă din unități tetragonal distorsionate $[VCl_4(H_2O)_2]$, cu toți atomii de halogen în punte.

Triclorura de vanadiu, VCl_3, se poate prepara după mai multe metode, după materia primă, și anume:

1) Din pulbere de vanadiu metalic (sau ferovanadiu) și clor lichid, în tub de presiune, sau cu un curent uscat de HCl, la 300°—400°, ca și prin încălzire la 400°C sau cu S_2Cl_2 în tub de presiune, spălare cu CS_2 și uscare la 150° în vid.

2) Prin încălzirea V_2O_3 cu $SOCl_2$, în vas de presiune, distilarea clorurii de tionil și uscare, în vid, la 80°C, după o spălare repetată cu CS_2.

3) Prin refluxarea pentaoxidului de vanadiu cu S_2Cl_2, spălare repetată cu CS_2 și uscare la 120° în vid. Tot din pentoxid se mai poate prepara, cu hexaclorpropen.

4) Prin refluxarea hexahidratului triclorurii de vanadiu ($VCl_3 \cdot 6\,H_2O$) cu $SOCl_2$ în mic exces; după distilarea clorurii de tionil rămasă, și îndepărtarea prin fierbere cu un amestec de CS_2 și $CHCl_3$, se spală (în absența aerului) cu eter absolut și se usucă în vid pe H_2SO_4.

Se poate prepara prin încălzirea tetraclorurii de vanadiu lichide la 150°, în curent de CO_2 și descompunere ulterioară la temperatura de fierbere. Urmele de VCl_4 se îndepărtează prin încălzire la 200°C, în vid.

Se mai obține tot din VCl_4, (însă în stare de vapori) și hidrogen trecînd amestecul printr-un tub încălzit la 580°C.

Tetraclorura de vanadiu se mai poate reduce la cald cu sulf, S_2Cl_2, CS_2, H_2S sau HI.

5) Prin refluxarea la fierbere a oxotriclorurii de vanadiu ($VOCl_3$) cu sulf, sau S_2Cl_2; deasemenea, prin refluxarea la fierbere a unui amestec de $VOCl_3-SOCl_2$, în curent de azot, după adăugare de CCl_4 și N_2H_5Cl (ca acceptor de clor).

Triclorura de vanadiu recristalizată din S_2Cl_2 la 240°, se prezintă sub formă de solzi de culoare rozvioletă (ca şi $CrCl_3$). Cristalizează romboedric într-o reţea stratificată de tip BiI_3 (forma II).

Spectrul de reflexie difuz al VCl_3, între 9000 şi 25 000 cm^{-1}, prezintă, la temperatura camerii, o bandă, relativ ascuţită la 12 500 cm^{-1} şi un sistem de benzi, de intensitate mai mare, la 17 300 cm^{-1} şi un umăr la 19 600 cm^{-1}, care au fost atribuite unor tranziţii electronice, în ipoteza unei aranjări octaedrice a atomilor de Cl în jurul V^{III}.

Triclorura pură este stabilă în aer uscat la temperatura camerii; prin încălzire se descompune, trecînd în V_2O_5 (se formează şi vapori de $VOCl_3$).

Prin încălzire în atmosferă de azot, se disociază după reacţia $2VCl_{3(s)} \rightleftharpoons VCl_{2(s)} + VCl_{4(g)}$.

În curent de hidrogen, între 400° şi 500°, triclorura este redusă la diclorură. Deasupra temperaturii de 50°, reacţionează cu fluorul, trecînd final în VF_5, iar cu clorul formează, deasupra temperaturii de 152°C, VCl_4 gazoasă.

La temperatură ridicată, reacţionează cu bromul dînd compuşi de forma VBr_xCl_{4-x} (în care x poate lua toate valorile întregi de la 0 la 4).

Triclorura se dizolvă în alcool metilic şi etilic (în absenţa aerului) dînd soluţii verzi.

În eter etilic, în atmosferă de argon, se dizolvă puţin (0,09 g la 100 cm^3) dînd o soluţie albastră. Este insolubilă în cloroform şi tetraclorură de carbon.

Se cunosc doi hidraţi, $VCl_3 \cdot 6\ H_2O$ şi $VCl_3 \cdot 4\ H_2O$. Hexahidratul se poate prepara prin dizolvarea V_2O_3 (7,5g) în HCl conc. (200 cm^3) şi concentrînd soluţia pînă la 50 cm^3 sau prin încălzirea timp de o oră a unei soluţii de 9,5 g VCl_3 în 100 cm^3 HCl 12 m separarea cristalelor şi uscarea lor în curent de azot. Este o pulbere cristalină uşor solubilă în apă, alcool şi eter. În aer devine delicvescentă, avînd loc totodată şi o oxidare parţială la V^{IV}.

Studiile de rezonanţă nucleară de cuadrupol au arătat că în $VCl_3 \cdot 6\ H_2O$, unii dintre atomii de clor sînt legaţi covalent de metal, pledînd astfel pentru formula $[V(H_2O)_4Cl_2]^+$ mai degrabă decît $[V(H_2O)_6]^{3+}$. (*Podimore, Smith, Stoessiger*, 1970).

Tetrahidratul $VCl_3 \cdot 4H_2O$, se obţine prin încălzirea la 85°—90°C, a hexahidratului, în curent de HCl, pînă cînd nu mai cedează apă, şi răcire ulterioară în curent de azot.

Tetraclorura de vanadiu, VCl_4, se prepară prin clorurarea pulberii de vanadiu la 300—350°C sau a ferovanadiului la 200°—250°C. Se obţine, de asemenea, ca produs intermediar la obţinerea vanadiului, prin trecerea unui curent de clor peste un amestec de V_2O_5 şi cărbune, încălzit peste 800°C. Produsul brut, astfel preparat, este purificat prin distilare fracţionată şi condensare în vid. Închisă în fiole poate fi păstrată cîteva luni la întunerec. Ca soluţie în tetraclorură de carbon, poate fi păstrată nelimitat.

Tetraclorura de vanadiu este un lichid brun roşcat (aproape negru în strat gros) care fierbe la 153°C.

Din determinările de densitate de vapori, de difracţii de electroni şi de spectroscopie de masă, s-a tras concluzia că tetraclorura este monomeră în stare de vapori.

Măsurătorile optice şi magnetice pledează pentru o formă monomeră chiar şi în stare lichidă sau în soluţie de tetraclorură de carbon.

Determinările crioscopice de greutate moleculară aparentă în nitrobenzen au condus la valori cuprinse între 188,2 și 177,7 față de 192,8 teoretic.

Din determinările de difracție de electroni la $\sim 50°$ s-a dedus structura tetraedrică a moleculei VCl_4, în stare gazoasă, cu distanțele $V \longleftrightarrow Cl = 2{,}03 \pm \pm 0{,}02$ Å, $Cl \longleftrightarrow Cl = 3{,}32 + 0{,}03$ Å.

Spectrul IR a clorurii lichide sau a soluției în CCl_4, ca și spectrul Raman al soluției în CCl_4, au fost interpretate ușor, în ipoteza structurii tetraedrice a moleculei.

Studiile de RES la temperatura heliului lichid pe VCl_4 pură sau pe sticle înghețate a tetraclorurii în diverși solvenți organici, ca și studiile de susceptibilitate magnetică și de RES atît pe substanța pură cît și pe soluții în tetraclorură de titan, în funcție de temperatură, au arătat existența unei *distorsiuni Jahn-Teller*. Faptul că spectrul RES constă din două seturi de 8 linii $\left({}^{51}V\ 99{,}7\%;\ I = \frac{7}{2}\right)$ s-a dedus că există două tipuri de distorsii dînt atît tetraedrii aplatisați, cît și alungiți.

Tetraclorura de vanadiu este descompusă de apă, rezultînd probabil oxocompuși:

$$VCl_4 + H_2O \longrightarrow VO^{2+} + 2H^+ + 4Cl^-$$

Acidul fluorhidric reacționează cu tetraclorura (fie direct de la $-28°C$, fie în soluție de CCl_3F) dînd VF_4.

Se dizolvă în $SOCl_2$, dar la fierbere se descompune cu separare de VCl_3.

Tetraclorura reacționează cu AsF_3 în exces, rezultînd VF_3 și $[AsCl_4][AsF_6]$ (probabil intermediar se formează o clorofluorură de vanadiu).

Dacă la o soluție de VCl_4 în $AsCl_3$ se adaugă cantitatea stoichiometrică de AsF_3, se obține un precipitat cafeniu, floconos, care după spălare cu eter și uscare, corespunde la formula $V_2Cl_3F_5$. Delicvescent la aer, este hidrolizat de apă. Este foarte greu solubil în solvenți nepolari.

Din reacția între $VCl_4 \cdot PCl_5$ și AsF_3 se obține compusul $VClF_3$, în stare impură, deoarece se descompune, imediat cu degajare de clor.

Tetraclorura de vanadiu tratată cu fluorură de etiliden, în clorură de etil ca solvent la $-78°$ și apoi încălzită la $+60°$, în autoclav, în atmosferă de azot, dă o pulbere cafenie de compoziție VCl_2F_2.

În 1969, *Slawish* și *Iannopulos* au pretins că au preparat pentaclorura de vanadiu din reacția

$$VOCl_3 + PCl_5 \longrightarrow VCl_5 + POCl_3$$

la temperatură de $80° - 90°C$.

Griffits și *Nicholls* (1970) au dovedit că acest compus are formula empirică PCl_8VO și este un electrolit 1 : 1; spectrul său de absorbție în vizibil este caracteristic ionului $VOCl_4^-$, iar spectrul IR prezintă o bandă la 1010 cm^{-1}, atribuită vibrației $\nu_{V=O}$ împreună cu benzi caracteristice ionului PCl_4^+. Deaceea probabil produsul obținut este $[PCl_4]^+[VOCl_4]^-$.

Oxocloruri de vanadiu. *Oxoclorura de vanadiu* (III), VOCl, se poate prepara prin încălzirea la 700°, a triclorurii de vanadiu, în curent de CO_2; de asemenea, prin încălzirea unui amestec de VCl_3 și V_2O_3, în vid înalt, la 720°

în tub de cuarț închis. După terminarea reacției, se deschide tubul în atmosferă de azot și se îndepărtează VCl_4 și $VOCl_3$ volatile, iar VCl_2 și excesul VCl_3 prin decantare cu dimetilformamidă.

Se mai poate prepara prin trecerea unui curent de hidrogen încărcat cu vapori de $VOCl_3$, preîncălzit în prealabil la 400°, printr-un tub de sticlă încălzit la 600°—630°. Se prezintă sub forma unei mase floconoase sau de cristale brune, cu densitatea $d_4^{25°} = 3,44$. Cristalizează rombic într-o rețea tip FeOCl și este antiferomagnetică. Oxiclorura este insolubilă în apă, HCl conc și NaOH · 2 *n*. La fierbere reacționează încet cu HF 40% și repede cu H_2SO_4 conc.

Oxoclorura de vanadiu (IV) $VOCl_2$. Se prepară sub forma unui sublimat prin încălzirea la 400°, în tub închis, a oxotriclorurii de vanadiu lichide cu panglică de zinc. Separarea de $VOCl_3$ se face prin încălzire la 130°, în curent uscat de CO_2, cînd $VOCl_3$ este astfel îndepărtată.

Se poate prepara sub forma unui sublimat, macrocristalin de culoare verde, prin încălzirea la 600°, în tub închis, a unui amestec fin pulverizat de V_2O_5 și VCl_3 cu $VOCl_3$, în prezență de aer.

Se separă impuritățile prin introducerea în eter de petrol, eter sau tetraclorură de carbon și filtrare. Se păstrează în absență de umiditate.

Este probabil monomeră cu legătură covalentă între vanadiu și oxigen, deoarece spectrul IR, între 650° și 5000 cm^{-1}, al substanței în stare solidă prezintă numai o bandă puternică la 1000 cm^{-1}.

Prin încălzire la 300°, în curent de azot, oxodiclorura de vanadiu se descompune în VOCl solidă și vapori de $VOCl_3$:

$$2VOCl_{2(s)} \rightleftharpoons VOCl_{(s)} + VOCl_{3(g)}$$

Se prezintă sub forma unui lichid verde-închis vîscos. În spectrul IR (între 450 și 2500 cm^{-1}) al soluțiilor apoase (0,5—2,5 m), pe lîngă benzile solventului se observă o singură bandă, relativ ascuțită, la 1000 cm^{-1}, iar la spectrul Raman se observă în plus o bandă largă la 280 cm^{-1}.

Aceste rezultate sînt în acord cu structura ionului $VO(H_2O)_5^{2+}$ existent în soluție apoasă *(Balhausen* și *Gray*, 1962*)*.

Oxotriclorura de vanadiu (V) ($VOCl_3$, este foarte ușor descompusă de către apă, de aceea indiferent de metodele de preparare, trebuie luate toate măsurile pentru a se evita umiditatea.

Se prepară prin clorurarea la 180°—200°C a unui amestec de V_2O_5 și cărbune (în cantități egale), într-un aparat de distilare și prinzînd oxoclorura într-un vas răcit cu gheață și sare. Se mai obține prin clorurarea unui amestec de V_2O_5 și cărbune în curent de clor, la 270°, sau prin refluxarea la fierbere a pentaoxidului de vanadiu cu $SOCl_2$, pînă nu se mai degajă SO_2. O altă metodă de preparare constă în încălzirea, la 400°, într-un aparat de distilat, a unui amestec intim de V_2O_5 și $AlCl_3$:

$$V_2O_5 + 3AlCl_3 \longrightarrow 2VOCl_3 + 3AlOCl$$

Oxotriclorura mai poate fi obținută și prin încălzirea treptată, la 500°—600°C, a triclorurii de vanadiu în curent de oxigen.

Oxotriclorura brută este purificată prin distilare fracţionată într-un curent de gaz inert sau prin distilare pe sodiu metalic, în funcţie de impurităţi, după metodele de preparare folosite, sau chiar combinînd cele două procedee de purificare. În cazul distilării pe sodiu *pot avea loc explozii* fie la început datorită introducerii prea repede a sodiului în lichid, fie către sfîrşitul distilării, dacă este supra-încălzit conţinutul balonului.

În stare pură, oxotriclorura de vanadiu este un lichid de culoare galbenă deschis, care fierbe la 126,8°C. Din determinările de densitate de vapori, la o temperatură aproape de punctul de fierbere, rezultă că este monomeră. Prin crioscopie, în nitrobenzen, s-a găsit o greutate moleculară numai cu 6% mai mare decît cea corespunzătoare monomerului.

Determinările de difracţie de electroni pe $VOCl_3$ în stare de vapori, au stabilit că atomii de oxigen şi clor formează un tetraedru deformat, cu $V \longleftrightarrow O = 1{,}56 \pm 0{,}04$ Å, $V \longleftrightarrow Cl = 2{,}12 \pm 0{,}03$ Å, $O \longleftrightarrow Cl = 3{,}00 \pm$ $\pm\, 0{,}04$ Å, $Cl \longleftrightarrow Cl = 3{,}50 \pm 0{,}03$ Å şi unghiurile de valenţă $Cl-V-Cl =$ $= 111 \pm 2°$, $Cl-V-O = 108 \pm 2°$.

Această structură a moleculei a fost confirmată prin spectroscopie în IR şi Raman. Pentru o legătură dublă între vanadiu şi oxigen pledează, pe lîngă valoarea constantei de forţă respective şi existenţa unei singure benzi puternice între 900 şi 1100 cm^{-1}, atribuită vibraţiei de valenţă $V{=}O$ (comparativ cu spectrul IR a combinaţiilor cu legătură $M{=}O$).

Oxotriclorura este descompusă de urme de apă, datorită probabil reacţiei de hidroliză:

$$2VOCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons V_2O_5 + 6HCl$$

Este solubilă fără descompunere în tetraclorură de carbon, eter de petrol, nitrobenzen, benz‹n, toluen, xilen. Soluţiile în ultimii trei solvenţi, colorate în roşu-violet, sînt sensibile la lumină.

Dioxoclorura de vanadiu (V), VO_2Cl se prepară (ferită de umiditate) prin trecerea la temperatura camerii a unui curent de Cl_2O, diluat cu oxigen, prin oxotriclorură de vanadiu pînă cînd se formează o masă cristalină roşie portocalie. Se mai poate obţine prin trecerea unui curent de ozon prin $VOCl_3$, la fierbere, pînă se observă o turbureală, iar prin răcire cristalizează. Cristalele sînt spălate cu pentan şi uscate în vid.

Dioxoclorura este o substanţă cristalină portocalie, cu densitatea 2,29 g/cm^3 la 20°C, foarte higroscopică şi sensibilă la umiditate (urme de apă o descompun colorînd-o în verde).

Determinările de greutate moleculară, prin crioscopie în $POCl_3$ au arătat că este monomeră.

Se mai dizolvă, tot cu culoare roşie, în tetrahidrofuran; în eter etilic este puţin solubilă.

S-a presupus pentru această substanţă o structură piramidală. Comparînd spectrul în IR al acesteia (între 33 şi 1500 cm^{-1}) cu acelea ale compuşilor $TiOCl_2$ şi $VOCl_3$, s-au atribuit benzile observate, vibraţiilor fundamentale ale moleculei. Valoarea ridicată pentru ν_{as} VO_2 indică un caracter pronunţat de dublă legătură. Pe de altă parte forma şi poziţia benzilor arată posibilă o redusă asociere a moleculelor, în stare solidă, prin punţi de clor, dar nu prin atomi de oxigen.

Prin încălzire se descompune începînd de la 150°C, în V_2O_5 și $VOCl_3$. La temperatura obișnuită reacționează cu fluorul, trecînd în VO_2F.

Combinațiile cu bromul sînt următoarele:

Dibromura de vanadiu, VBr_2, se prepară prin descompunerea termică a tribromurii la 500—650°C, sau prin reducerea, la cald, cu hidrogen a tribromurii (proaspăt preparate), sub formă de solzi cristalini cafenii deschis. Are o structură hexagonală de tip CdI_2 (modificația I). Dibromura este foarte sensibilă față de umiditate; spre deosebire de VCl_2, este udată repede de apă și se dizolvă cu o culoare violetă. Reacționează cu iodul, la 350°—450°C, în tub închis, dînd o fază gazoasă, din care cristalizează la ~ 275° compusul $VIBr_2$.

Se crede că la temperaturi între 350°—400°, ar exista, în fază gazoasă, VI_2Br_2, care la temperaturi mai joase se descompune în $VIBr_2$ și vapori de iod.

Se cunosc hidrații cu 6, 4 și 2 molecule de H_2O.

Hexahidratul, $VBr_2 \cdot 6\,H_2O$ cristalizează, la temperatura camerii, dintr-o soluție de VBr_2 (preparată electrolitic din V_2O_5 și acid bromhidric), după saturare cu HBr gazos, prin concentrare în vid pe P_2O_5 sau $CaCl_2$.

Cristalele aciculare, albastre-violete, se usucă (în atmosferă de CO_2) cu hîrtie de filtru și se spală cu eter.

Din studiul spectrului în vizibil, s-a de dus că hexahidratul conține ionul octaedric $[V(H_2O)_6]^{2+}$.

Prin deshidratarea compusului $VBr_2 \cdot 6\,H_2O$, la temperatura camerii, în vid, pe $CaCl_2$, timp de 2 zile se obține *tetrahidratul* $VBr_2 \cdot 4\,H_2O$ de culoare albastră cenușie. Spre deosebire de hexahidrat, acesta are structura *trans* $[VBr_2(H_2O)_4]$ distorsionată tetragonal.

Prin deshidratarea tetrahidratului, în vid, la 80° pe $Mg(ClO_4)_2$ se obține dihidratul, $VBr_2 \cdot 2H_2O$ de culoare verde deschis. Acesta este polimerizat și constă din unități $[VBr_4(H_2O)_2]$ distorsionate tetragonal, atomii de brom formînd punți.

Tribromura de vanadiu, VBr_3, se poate prepara prin acțiunea bromului uscat asupra pulberii de vanadiu, pe baie de apă pînă la 40° și eliminînd apoi excesul de brom. Sub forma unui sublimat se obține prin încălzirea ferovanadiului în vapori de brom, antrenați de un curent de CO_2. Produsul brut este purificat de $FeBr_3$ prin sublimare repetată, la temperatură cît mai joasă, în curent de CO_2, conținînd brom, și îndepărtînd apoi bromul cu CO_2 pur.

Tribromura se mai poate obține, ca sublimat, prin încălzirea azoturii sau carburii de vanadiu, în curent de vapori de brom și îndepărtarea excesului de brom cu CO_2.

Tribromura de vanadiu este o substanță cristalină neagră-cenușie, paramagnetică ($\mu_{ef} = 2{,}72$ M.B.) care formează o serie continuă de cristale mixte cu VCl_3.

În vid este stabilă pînă la aproximativ 200°C. La temperaturi mai ridicate au loc reacțiile:

$$VBr_3(s) \rightleftharpoons VBr_2(s) + 1/2\ Br_2(g)$$

$$2VB_3(s) \rightleftharpoons VBr_2(s) + VBr_4(g)$$

rămînînd în final VBr_2 pură.

La aer umed, tribromura este delicvescentă, formînd o soluție brună; se dizolvă în apă cu o culoare verde, ca și în H_2SO_4 diluat.

Cu bromul reacționează deasupra temperaturii de 200°, formînd VBr_4, în stare gazoasă. Cu clorul, se combină la 400°—450° dînd cristale mixte $V(Br, Cl)_3$.

Cu potasiul metalic, în NH_3 lichid, la −63°C, se degajă hidrogen și rezultă compusul negru insolubil $KV(NH)_2$. Probabil că întîi se formează VBr_2NH_2, care apoi cu KNH_2, în exces, dă $KV(NH)_2$.

Se cunoaște și un *hexahidrat*, $VBr_3 \cdot 6\ H_2O$, care cristalizează prin concentrare în vid pînă la uscare, în atmosferă de hidrogen, a soluției verzi obținute prin dizolvarea acvaoxidului V(III) în HCl conc. De asemenea, se obține prin cristalizarea la temperatura camerii a unei soluții apoase concentrate de VBr_3, preparată în absența aerului. Se prezintă sub forma unei pulberi cristaline verzi, higroscopice. La aer devine delicvescentă, dînd un lichid galben brun. Soluția apoasă, galbenă brună, se colorează în verde la acidulare. Prin ședere în aer, se colorează în albastru, datorită oxidării. Se dizolvă în alcool și eter cu o culoare verde. Studiile de rezonanță nucleară de cuadrupol au arătat că în $VBr_3 \cdot 6\ H_2O$, unii dintre atomii de brom sînt legați covalent de metal și deci i-ar reveni formula $[V(H_2O)_4Br_2]^+$ și nu $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

S-a studiat comportarea termică a hexahidratului; la 170° se formează tetrahidratul, dar la temperaturi mai ridicate are loc hidroliza. La 600° s-a observat formarea compusului $VOBr_3$ și deci ar avea loc reacția: $2VOBr_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow VOBr_3 + VOBr$:

S-a arătat deasemenea că au loc reacțiile:

$$VBr_3 \xrightarrow{580°} VBr_2 + 1/2\ Br_2$$

$$VBr_3 + H_2 \xrightarrow{500°} VBr_2$$

$$VBr_3 + O_2 \xrightarrow{140°} VOBr_2$$

Tetrabromura de vanadiu, VBr_4, se poate obține în stare gazoasă, prin încălzirea tribromurii peste 200° (834). În stare pură cristalizează dacă faza gazoasă, rezultată la încălzirea tribromurii la 325°, este răcită la −78°. Este stabilă la −45°. La −23° se observă descompunerea în VBr_3 și brom.

Oxobromuri de vanadiu. *Oxobromura de vanadiu* (III) VOBr se obține sub forma unui sublimat violet, prin încălzirea compusului $VOBr_2$ în vid la 360°C. Este greu solubilă în apă și acetonă și insolubilă în alcool, eter, tetraclorură de carbon și toluen. Încălzită, la 480°C, sub presiune redusă, se descompune, dînd un rezidiu de V_2O_3 și un sublimat de VBr_3:

$$3VOBr \longrightarrow V_2O_3 + VBr_3$$

Oxodibromura de vanadiu (IV) $VOBr_2$, se prepară (ferită de umiditate prin trecerea unui curent de azot, cu vapori de brom peste V_2O_3 încălzit la 600° și condensînd amestecul gazos rezultat. După filtrare, se spală cu CCl_4 și se usucă în vid. Se prezintă sub forma unei substanțe cristaline cafenii. Poziția benzii corespunzătoare vibrației de valență V—O pledează clar pentru o legătură dublă.

Oxotribromura de vanadiu (V) $VOBr_3$, se prepară prin acţiunea vaporilor de brom peste V_2O_3, încălzit şi condensînd compusul împreună cu excesul de brom sau prin acţiunea vaporilor de brom, antrenaţi de un curent de azot, la 200°, asupra unui amestec de V_2O_3 şi cărbune (rezultat prin reducerea cu H_2 la 500°, a unui amestec de V_2O_5 şi cărbune). Produsul lichid este purificat prin încălzire la 45° şi trecînd un curent de aer uscat la presiune redusă, prin distilare fracţionată peste argint, la presiune redusă şi final redistilare la presiune redusă.

Oxotribromura de vanadiu este un lichid roşu deschis, transparent, higroscopic, cu densitate 2,993 la 15°, care fierbe la 130° (la 90 Torr). În spectrul IR, la 1025 cm^{-1} se găseşte banda corespunzătoare vibraţiei de valenţă V=O.

La temperatura obişnuită nu este stabilă, nici în vid, la întunerec; prin încălzire uşoară, la presiune obişnuită, se descompune treptat în brom şi $VOBr_2$.

Cu tetraclorura de carbon, benzen, toluen, nitrobenzen dă soluţii roşii.

Combinaţiile cu iodul sînt următoarele:

Diiodura de vanadiu, VI_2, se prepară prin încălzirea la 800°—900° în tub închis în vid a pulberii de vanadiu cu iod, în raport stoichiometric, sau prin disocierea triiodurii de vanadiu la 400° şi sublimare la 800°.

Este o pulbere cristalină sub formă de lamele violete-negre cu densitatea 5,44 g/cm³ la 25.° Cristalizează într-o reţea hexagonală de tip CdI_2 (modificaţia I). Este paramagnetică la temperatura obişnuită. Procentul de legătură heteropolară este de 69% la 15° şi 59% la —78°.

Este greu udată de apă însă formează încet o soluţie violetă, foarte sensibilă la acţiunea oxigenului din aer. Nu se dizolvă în tetraclorură de carbon, sulfură de carbon, benzen şi alcool absolut. Încălzită în vid sublimă la 800°; vaporii formaţi prin sublimare, în vid, la 825°, se descompun în contact cu un filament incandescent (1300°) de wolfram, rezultînd vanadiu metalic (p. 801). În curent de oxigen, diiodura începe să se oxideze la 130°, iar la 500° este transformată complect în V_2O_5.

Se cunosc doi hidraţi: $VI_2 \cdot 6\,H_2O$ şi $VI_2 \cdot 4\,H_2O$. *Hexahidratul* cristalizează la temperatura camerii dintr-o soluţie de diiodură de vanadiu (preparată electrolitic din V_2O_5 şi acid iodhidric), după saturare cu HI gazos, prin concentrare în vid pe P_2O_5, sub formă de cristale aciculare roşii violete, subţiri.

Prin deshidratare în vid la 90°, pe perclorat de magneziu, se obţine *tetrahidratul*, $VI_2 \cdot 4\,H_2O$, care se descompune însă la 120°.

Ambii hidraţi sînt solubili în alcool cu o culoare violetă, în acetonă cu o culoare roşie brună, dar nu se dizolvă în eter.

Triiodura de vanadiu, VI_3, se poate prepara prin încălzirea la 300°C, în tub închis (în care s-a făcut vid) a pulberii de vanadiu cu iod, dar conţine totdeauna urme de vanadiu.

În stare pură se obţine, folosind tablă de vanadiu, de pe care se poate desprinde uşor iodura, iar excesul de iod este sublimat în vid la 80°—100°.

Triiodura de vanadiu este o pulbere cristalină brună-neagră, cu o structură tip BiI_3 hexagonală, care începe să se descompună la 280°, în vid, în VI_2 şi iod. Este foarte higroscopică şi se dizolvă în apă, dînd o soluţie cafenie, care devine verde cu timpul.

Triiodura reacţionează cu oxigenul, încă de la 125°, cu degajare de iod; cu clorul formează, la 350°, ICl_3 şi VCl_4, reacţia avînd loc cu incandescenţă.

Se cunoaşte un *hexahidrat*, $VI_3 \cdot 6\,H_2O$, care se obţine prin reducerea electrolitică pînă la V^{III}, a unei soluţii concentrate şi puternic acide, preparate prin dizolvarea V_2O_5 în HI fumant şi cristalizare la 0°C pe H_2SO_4, după adăugare de HI fumant; se prezintă sub formă de cristale verzi delicvescente, care se dizolvă în apă şi alcool cu o culoare brună.

În literatură se mai menţionează, că s-a observat existenţa compusului VI_4, în fază de vapori, în experienţe implicînd transportul chimic al diiodurii în vapori de iod.

De asemenea, se mai menţionează existenţa compusului VOI_2. 2,5 H_2O, care s-ar obţine dintr-o soluţie de V_2O_5 în acid iodhidric, prin concentrarea în vid, întîi la temperatura obişnuită pe NaOH solid (pînă cînd soluţia brună devine verde, prin cedare de iod) şi apoi pînă la uscare completă, prin răcire cu zăpadă carbonică şi acetonă.

Se prezintă sub formă de lamele rectangulare de culoare castanie, foarte higroscopice. Prin încălzire în vid, odată cu eliminare de apă, se descompune.

14.1.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Vanadiul formează, în stări de oxidare inferioară (II, III, IV), o serie de săruri ale oxoacizilor. Majoritatea sînt însă săruri de vanadil, care prezintă o mai mare stabilitate.

În cele ce urmează vor fi descrise cîteva dintre cele mai importante.

Heptahidratul sulfatului de vanadiu (II) $VSO_4 \cdot 7\,H_2O$, cristalizează la temperatura obişnuită din soluţia sulfurică de VSO_4 (obţinută prin dizolvarea monoxidului de vanadiu în H_2SO_4, sau prin electroliza unei soluţii de $VOSO_4$, în mediu de H_2SO_4, în atmosferă de N_2 sau CO_2) prin concentrare în vid, sau prin precipitare cu alcool.

Este o substanţă roşie violacee, izomorfă cu compuşii respectivi de Cr^{II} şi Fe^{II}, care poate fi păstrată mai mult timp în atmosferă de azot. La aer devine verde, datorită oxidării la V^{III}; este foarte solubilă în apă şi aproape insolubilă în alcool 95%.

Prin uscare, pe pentoxid de fosfor, în vid, trece în hexahidrat; acesta, prin şedere la aer, timp de 30 de ore se oxidează (50%).

Se cunosc săruri de tipul $M^I_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (M^I=K, NH_4, Rb), care se obţin prin tratarea unei soluţii de VSO_4 cu $M^I_2SO_4$ solid, electroliză timp de oră, concentrare în vid, pe H_2SO_4 şi uscarea cristalelor în atmosferă de CO_2. Se prezintă sub formă de cristale monocline violete deschis.

Sulfatul de vanadiu (III) $V_2(SO_4)_3$ se obţine, sub forma unui precipitat, din soluţia de $HV(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ în puţină apă, după adăugare de H_2SO_4 şi încălzire, în curent de CO_2; se spală repede cu apă, alcool, eter şi se usucă în vid, pe H_2SO_4. Este o pulbere microcristalină de culoare galbenă.

Din soluţiile sulfurice ale sărurilor de V^{III}, cristalizează, sub 100°, săruri hidratate; în funcţie de concentraţia în H_2SO_4 a soluţiilor, se separă

sau hidrați a sulfatului de V(III), $V_2(SO_4)_3 \cdot n\, H_2O (n = 10, 9, 4, 3)$, sau compuși de forma $HV(SO_4)_2 \cdot n\, H_2O$ ($n = 8, 6, 5, 4, 2, 1$), de culoare verde.

Se cunoaște și un decahidrat, $V_2(SO_4)_3 \cdot 10\, H_2O$, violet-cenușiu, care se obține prin electroliza, cu catod de Pt-platinată, a unei soluții, obținute după filtrare și evaporare, a unei suspensii de V_2O_5 în H_2O, tratată cu H_2SO_4 și redusă cu SO_2.

Substanța cristalizată la 0°, spălată cu alcool, eter și uscată în vid, pe H_2SO_4 este stabilă la aer uscat.

Sulfatul de oxovanadiu (IV) (Sulfatul de vanadil) $VOSO_4$ există, după datele din literatură, în două forme și anume, una care se dizolvă mai încet în apă și alta foarte ușor solubilă.

Prima se obține din hidrații respectivi prin încălzire la 330° sau prin turnarea în apă, a unui amestec de V_2O_5 în acid sulfuric concentrat, răcit cu ghiață, după ce a fost fiert.

După spălare cu apă și sfărmarea produsului, încă neomogen, se repetă reacția. După ședere pe baie de apă, produsul este spălat cu alcool și eter. Este o pulbere micro-cristalină verde-cenușie. Structura acestei substanțe constă din octaedrii VO_6 deformați și tetraedrii SO_4.

Forma ușor solubilă cristalizează, ca fază solidă stabilă, în sistemul $VOSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ la 30°C, abia după aproximativ un an de stabilire a echilibrului, din soluția sulfurică de $VOSO_4$ cu cel puțin 73% SO_3. Compoziția compusului a fost stabilită prin metoda resturilor *(Schreinemaker)*.

Din izotermele de solubilitate, ca și din analiza termogravimetrică, s-a stabilit că există hidrații cu 6, 5, 3 și 1, 5 H_2O (și nu 2 H_2O). Prin încălzire la 260° mai mult timp, $VOSO_4 \cdot 1{,}5\, H_2O$, trece în $VOSO_4$ anhidru, formă care se dizolvă mai încet.

Prin electroliza soluțiilor apoase de $VOSO_4$, la care s-a adăugat cantitatea stoichiometric necesară de $M^I_2SO_4$ și concentrare în vid, se obțin alaunii respectivi $M^IV(SO_4)_2 \cdot 12\, H_2O$ (M^I = Na, K, NH_4, Rb, Cs) sub formă de cristale albastre violete.

Alaunul de taliu, care se obține pe aceiași cale, este roșu violet.

Azotați de oxovanadiu sînt următorii:

Azotatul de dioxovanadiu (V), VO_2NO_3, se obține sub forma unei pulberi roșii-portocalii amorfe, prin tratarea vanadiului metalic cu N_2O_4 în exces, la 0°, în prezență de aceto-nitril, drept calatizator:

$$V + 2N_2O_4 \xrightarrow[0°]{CH_3CN} VO_2NO_3 + 3NO$$

Substanța este ușor solubilă în apă, însă insolubilă în majoritatea solvenților organici. Prin încălzire la 350°C, în vid sau în atmosferă de argon, se descompune:

$$2VO_2NO_3 \longrightarrow V_2O_5 + N_2O_5$$

Triazotatul de oxovanadiu (azotatul de vanadil (V) $VO(NO_3)_3$ se formează din reacțiile:

$$V_2O_5 + 3N_2O_5 \longrightarrow VO(NO_3)_3$$

$$VOCl_3 + 3N_2O_5 \longrightarrow VO(NO_3)_3 + 3NO_2Cl$$

Este o substanță gălbuie care se topește la 2°C și fierbe la 68°—70° în vid înalt. Este un agent oxidant și nitrant puternic; reacționează cu majoritatea solvenților organici, cu aprindere. În CCl_4 se dizolvă neschimbat. În absența umidității poate fi păstrat timp îndelungat.

Diazotatul de oxovanadiu (IV) (azotatul de vanadil-IV), $VO(NO_3)_2$. Acest compus, care n-a putut fi izolat în stare solidă, se formează în soluție apoasă din reacția între V_2O_5 și HNO_3, în prezență de acid oxalic, la 80—90°C:

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 + 4\,HNO_3 \longrightarrow 2VO(NO_3)_2 + 2CO_2 + 3H_2O$$

După filtrarea pentaoxidului nereacționat, se obține o soluție albastră închis, care conține ionul VO^{2+}. La temperatura obișnuită, soluția este relativ stabilă la aer. Prin încălzire, la 50°C se descompune energic iar pe baie de apă, la fierbere, descompunerea are loc în cîteva minute. Nici în vid, pe acid sulfuric la 14°, nu se poate concentra soluția, fără descompunere parțială.

14.2.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Datorită faptului că există o serie de compuși simpli, stabili, în stare de valență inferioară, vanadiul are o tendință accentuată de a forma un număr mare și variat de compuși coordinativi, în comparație cu celelalte două metale din grupă.

Astfel, în afară de combinații complexe cu liganzi acizi (halogeno, sulfato, ciano, tiocianato, oxalato-complecși etc...) se cunosc compuși de coordinație cu liganzi neutri sau cu liganzi, care formează complecși interni.

Combinații complexe cu liganzi acizi *(halagenovanadați, ciano- și tiociano vanadați oxalatovanadați)*

Halogenovanadați complecși:

Fluorovanadați. Se cunosc compuși de tipul: $M^IVF_4 \cdot 2\,H_2O$ (M^I = K, NH_4, Rb, Cs), $M^I_2VF_5$(M^I = K, Rb, Cs), $M^I_2VF_5 \cdot H_2O$ (M = K, NH_4, Rb, Cs), $M^I_3VF_6$(M^I = K, NH_4), $M^I_2V^{IV}F_6$(M^I = K, Rb, Cs), MVF_6(M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs), în care V are stările de oxidare III, IV, V.

Compușii de tipul $M^IVF_4 \cdot 2\,H_2O$ se obțin prin evaporarea soluțiilor de $VF_3 \cdot 3\,H_2O$ și M^IF, (în cantități echimoleculare), sub formă de cristale verzi.

Fluorocompușii de tipul $M^I_2VF_5 \cdot H_2O$ se prepară prin adăugarea unei soluții de $VF_3 \cdot 3\,H_2O$ la o soluție concentrată de M^IF, care conține HF. Sînt substanțe cristaline de culoare verde. Determinările magnetice au condus pentru μ_{ef} la valori foarte apropiate de cea teoretică (2.83 M.B.) pentru doi electroni impari. Prin încălzire pierd apa și trec în compușii de tipul $M^I_2VF_5$.

Compușii de tipul $M^I_3VF_6$(M^I = NH_4, K) se pot prepara atît pe cale umedă, cît și pe cale uscată.

Ambele substanțe sînt de culoare verde și au o structură cubică compactă.

Pentru μ_{ef} s-a găsit valoarea de 2,79 M.B. (teor. 2,83). S-au studiat spectrele de reflexie și s-au discutat atribuirile benzilor observate.

Hexafluorovanadații, $M_2^IV^{IV}F_6$ au fost obținuți prin fluorurarea (un curent de CO_2 cu 1% F_2) la cald a *pentafluorovanadaților*, $M_2^IVF_5$ și răcirea bruscă a produsului obținut (roșu închis). Compușii de culoare roz deschis există în mai multe modificații care diferă prin tipul de rețea. Astfel, sarea de potasiu cristalizează într-o rețea trigonală de tip K_2GeF_6 și una hexagonală de tip K_2MnF_6.

Modificația hexagonală a sării de rubidiu are aceiași structură ca Rb_2MnF_6.

Sarea de cesiu există și într-o modificație cubică de tip K_2PtCl_6.

Pentru μ_{ef}, s-au găsit valori ceva mai mari (2,05, 1,95, 2,03 M.B.) în comparație cu valoarea teoretică (1,73 M.B.).

Hexafluorovanadații de tip M^IVF_6, au fost preparați fie prin fluorurarea cu BrF_3, a unui amestec de VCl_3 și M^ICl, răcit cu aer lichid și îndepărtînd apoi la 50° excesul de BrF_3, fie din reacția între VF_5 și M^IF (pentru litiu și sodiu), în acid fluorhidric anhidru, la 50°, în vas de presiune din oțel.

Acești compuși cristalizează romboedric, cu o structură tip $LiSbF_6$.

Clorovanadați. Se cunosc clorovanadați de tipurile: M^IVCl_3 ($M = K$, Rb, Cs), $M^IVCl_3 \cdot 6\ H_2O$($M = NH_4$, Rb), $CsVCl_3 \cdot 2\ H_2O$ K_2VCl_4, M^IVCl_4($M^I = K$, Rb); $M_3^IV_2Cl_9$($M = K$, Rb, Cs), $M_2^IVCl_5$($M = K$, NH_4, Rb, Cs), $M_2^IVCl_5 \cdot H_2O$($M^I = NH_4$, Rb, Cs), $M_3^IVCl_6$($M = Na$, K, Rb, Cs), $M_2^IV^{IV}Cl_6$ ($M^I = K$, Cs). Unii dintre acești compuși au fost obținuți din soluție apoasă, dar marea majoritate prin analiză termică, din curbele de răcire ale topiturilor în sistemele $VCl_3 - M^ICl$.

În cazul compușilor roșii-violeți $MVCl_3 \cdot 6\ H_2O$ ($M = NH_4$, Rb) și al compusului verde $CsVCl_3 \cdot 2\ H_2O$, s-a stabilit pe baza spectrelor electronice în vizibil, că hexahidrații conțin cationul $V(H_2O)_6^{2+}$, iar sarea de cesiu ionul VCl_6^{4-} (a cărui existență a fost relatată pentru prima oară, *Grey* și *Smith*, 1968). Sarea verde de rubidiu $RbVCl_3$, poate fi preparată prin deshidratarea hexahidratului și diagramele de raze *X* (pe pulberi) au arătat că este identică cu produsul obținut din reacțiile în topitură. Spectrul în vizibil și ultraviolet a indicat scindări puternice în benzile *d—d* și s-a găsit că acești compuși sînt puternic antiferomagnetici.

Cianovanadați și tiocianovanadați complecși. Au fost obținuți în stare solidă următorii compuși: $K_4[V^{II}(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $K_3[V(CN)_6]$, $K_2[V(CN)_6]$, $Na_3[V(SCN)_6] \cdot 12H_2O$, $K_3[V(SCN)_6] \cdot nH_2O$, $(NH_4)_3[V(NCS)_6] \cdot 4\ H_2O$.

Compusul $K_4[V^{II}(CN_6) \cdot 3H_2O$, se obține prin tratarea cu o soluție de KCN, în atmosferă de hidrogen, a unei soluții apoase concentrate de acetat de V^{III}, redusă cu amalgam de potasiu și răcită cu gheață, la care se adaogă alcool. Cristalele galbene brune, monocline, sînt izomorfe cu $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\ H_2O$. Din spectrul de RES, rezultă că celula elementară conține doi complecși $V(CN)_6$, identici magnetic, dar diferit orientați, cu o aranjare aproape octaedrică regulată a celor 6 grupe CN, în jurul ionului V^{II}.

Hexacianovanadatul (III) de potasiu, $K_3[V(CN_6)]$ se obține prin adăugare de alcool la un amestec format dintr-o soluție concentrată de VCl_3, slab acidă și o soluție concentrată de KCN (în exces față de cantitatea calculată) răcită cu gheață. Cristalele care se separă (impurificate cu KCN) sînt selecționate și spălate cu alcool, eter și uscate în vid. Sînt foarte instabile în prezență

de apă. Compuşii respectivi de sodiu şi amoniu n-au putut fi obţinuţi, dar se presupune că există în soluţie.

Hexacianovanadatul (IV) de potasiu, $K_2[V(CN)_6]$, se obţine după cîtva timp, dintr-un amestec format dintr-o soluţie concentrată de KCN, la care s-a adăugat o soluţie de aceiaşi concentraţie, de acetat de V^{IV}. Compusul, sub formă de cristale verzi, se descompune foarte uşor la aer şi în apă.

Hexatiocianatovanadatul (III) de potasiu, $K_3[V(SCN)_6]$ se obţine sub formă de tetrahidrat, prin agitarea repetată cu acetat de etil a unei soluţii de VCl_3 într-o soluţie concentrată de KSCN, în exces şi concentrînd, ulterior, soluţia de acetat de etil, la 40° şi în vid slab. Prin încălzire în baie de toluen la 95°—120°C, se obţine sare anhidră de culoare cafenie deschis, care este foarte higroscopică.

Dihidratul, se prepară astfel: se trece un curent de SO_2 printr-o suspensie de V_2O_5 în H_2SO_4, la cald, pînă la obţinerea unei soluţii albastre, iar după îndepărtarea bioxidului de sulf la fierbere şi evaporarea soluţiei se face o reducere electrolitică. Lichidul catodic, de culoare verde este tratat cu o soluţie concentrată de KSCN, soluţia roşie obţinută este evaporată pe baie de apă, rezidiul reluat cu puţin alcool este tratat cu eter (pînă nu mai precipită K_2SO_4) iar soluţia filtrată (fără K_2SO_4) este evaporată şi rezidiul este recristalizat din puţină apă.

În mod analog se prepară sărurile de sodiu şi amoniu (folosind NaSCN, respectiv NH_4SCN).

Din studiul spectrului IR al sării de amoniu s-a dedus că grupele tiocianat sînt coordinate prin atomul de azot ($-N{=}C{=}S$).

Oxalatovanadaţi complecşi. Se cunosc compuşi de tipul următor cu vanadiul în stările de oxidare III, IV, şi V:

$$M^I_3[V(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O (M^I = K,\ NH_4),\ M^I_2[(VO)_2(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$$

$$(M^I = K,\ NH_4);\ (NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O,\ M^I_3[VO_2(C_2O_4)_2]\cdot 3H_2O$$

$$(M^I = Li,\ Na,\ K,\ NH_4).$$

Combinaţii complexe cu diferiţi liganzi

Dacă stările de oxidare inferioară (I^-; O, I) sînt stabilizate prin formare de compuşi de coordinaţie numai cu liganzi ca bipiridil, terpiridil, fenantrolină, în schimb se cunosc un număr foarte mare de compuşi, cu liganzi foarte diferiţi (amine alifatice şi aromatice heterocicli cu azot, alcooli, fenoli, dicetone, heterocicli cu O, aminoacizi, baze Schiff, azocompuşi, triazene, oxime, nitrocompuşi, CO, liganzi cu S, Se, P etc.) pentru celelalte stări de oxidare şi în special V^{IV}.

Desigur, în cadrul acestui subcapitol nu se poate insista asupra unui domeniu atît de vast; se vor discuta numai unii dintre compuşii de coordinaţie mai semnificativi, în stările de oxidare ale vanadiului.

Combinaţii complexe ale V (I^-)

Combinaţia Li (V *bpy*$_3$) $\cdot 4C_4H_8O$, a fost preparată prin reducerea compusului [V *bpy*$_3$]I_2 cu $LiAlH_4$ în mediu de tetrahidrofuran, cînd intermediar se formează [V *bpy*$_3$] solubil de culoare albastră închis. Din soluţia,

redusă mai departe, se separă cristale monocline negre strălucitoare. Se spală cu tetrahidrofuran și se usucă în vid. Compusul care este izomorf cu cel de titan (care cristalizează cu 3,5 mol THF) este solubil în THF (lipsit de oxigen) cu o culoare roșie violetă. Este extrem de sensibil la aer și lumină. Apa îl oxidează imediat la [V bpy_3], cu degajare de hidrogen.

Starea de oxidare I-a vanadiului a fost stabilită pe cale chimică (prin titrare cu iod în THF, în mediu anaerob) și prin determinările magnetice (diamagnetic).

$M^IV(CO)_6$, *hexacarbonilovanadați metalici*, (M^I = Na, K, NH_4).

Acești compuși se obțin prin agitarea soluției eterice a $HV(CO)_6$ (rezultată intermediar la prepararea hexacarbonilului $V(CO)_6$) cu un exces dintr-o soluție apoasă de NaOH (respectiv KOH sau NH_3) și evaporînd în vid, pătura eterică galbenă. Toți compușii se prezintă sub formă de cristale galbene, sensibile la aer, solubile în apă, eter, acetonă.

Prin acidularea cu H_3PO_4 diluat a soluției eterice a $K[V(CO)_6]$ se obține, după îndepărtarea impurităților, o soluție de $HV(CO)_6$, care poate fi păstrată în absența aerului. Urme de aer determină separarea hexacarbonilului, $V(CO)_6$.

Combinații complexe ale V(0):

Hexacarbonilul de vanadiu, $V(CO)_6$ se prepară plecînd de la VCl_3, piridină și un amestec de pulbere de Mg și Zn, activat cu iod, care se agită într-o autoclavă, introducînd totodată CO pînă la o presiune de 135 atm. și încălzind la 135°. Produsul răcit este lăsat să stea cu piridină în atmosferă de azot, iar extrasul (în piridină) este concentrat (la presiune de 1 Torr). Reziduul este reluat cu apă și eter și apoi este agitat cu HCl; stratul de eter este agitat cu HCl diluat și apă, uscat pe $MgSO_4$ și concentrat în vid. La 40°—50° și 15 Torr sublimă $V(CO)_6$, care este uscat pe pentoxid de fosfor în atmosferă de azot.

Se mai poate prepara și după reacția:

$$VCl_3 + CO + Na\ (exces) \xrightarrow[T^\circ,\ P]{diglim.} [Na\ diglim_2]\ [V(CO)_6] \xrightarrow[subl.\ 50]{H_3PO_4} V(CO)_6$$

Hexacarbonilul de vanadiu este o substanță cristalină albastră-verzuie volatilă, sensibilă la aer, care cristalizează rombic și are aceiași structură ca și hexacarbonilii de crom, molibden și wolfram. Este mononuclear, iar μ_{ef} = = 1,73 M.B. Se dizolvă într-o serie de solvenți.

Hexacarbonilul de vanadiu reacționează cu fosfine, arsine, stibine, în mediu de azot, dînd compuși de tipul $V(CO)_6 L_2$, iar cu trifenil-fosfinoxid și arsinoxid, compuși de tipul $[V^{II}L_4][(CO)_6]_2$ (datorită disproporționării $3V^\circ \longrightarrow V^{2+} + 2V^-$)

Compuși de forma $[VL_3)$ (L = bpy, phen) și [V tpy_2] în care vanadiul are starea de oxidare zero, se obțin, fie prin disproporționarea compușilor [V bpy_3]I, fie prin reducerea compușilor $[VL_3]I_2$ sau [V $tpy_2]I_2$ (în metanol sau THF) cu pulbere de magneziu, $LiAlH_4$ sau naftalin dilitiu. Compusul cu bipyridil este violet, cel cu terpyridil negru, iar cel cu fenantrolină verde închis. Toți trei se dizolvă în benzen, dioxan, THF.

Valorile obținute pentru μ_{ef}, sînt apropiate de 1,73 M.B. corespunzînd unor complecși și cu spin minim.

Studiul roentgenstructural pentru [V bpy$_3$] a condus la V $\longleftrightarrow$ N = = 2,10 $\pm$ 0,03 Å, iar $\sphericalangle$ N—V—N = 73°,6 $\pm$ 1°, 5.

Pe baza valorii unghiului s-a conchis că cei 6 atomi de N nu ocupă colțurile unui octaedru, ci a unei antiprizme trigonale. Caracterul covalent al legăturii V—N rezultă și din spectrele de RES.

Combinații complexe ale V(I):

Cercetările mai noi (spectre de absorbție și de RES) au arătat că nu există, în stare solidă, un compus de forma (V bpy$_3$)I (ci probabil un amestec molecular de [V bpy$_3$] și [V^{II} bpy$_3$]I$_2$). Însă ionul [V bpy$_3$]$^+$ roșu violet există în soluții de diferiți solvenți, avînd tendințe de disproporționare după reacția:

$$2[V\ bpy_3]^+ \rightleftharpoons [V\ bpy_3] + [V\ bpy_3]^{2+}$$

Au fost obținuți însă, în stare solidă, compuși de forma $V(CO)_4$ L, (în care L = $C_5H_5^-$ — ciclopentadienil) și [$V(CO)_4$L) [PF_6] (în care L reprezintă hidrocarburi aromatice).

Compusul $V(CO)_4C_5H_5$ galben deschis, care se prepară din $V(C_5H_5)_2$ și un amestec de CO și H_2, la 100° și 250 atm., în autoclavă este diamagnetic.

Compușii de forma [V(CO)]$_4$L] [PF_6] se prepară, în atmosferă de azot, printr-o reacție între [$V(CO)_4$L] [$V(CO)_6$] în tetrahidrofuran și NH_4PF_6. Produșii de culoare roșie-portocalie se spală cu metanol și se usucă în vid.

Combinații complexe ale V(II)

Se cunosc hexacarbonilvanadați de tipul [$V^{II}L_n$] [$V(CO_6)$]$_2$ în care n = 3, 4 respectiv, iar ca liganzi neutri L = alcooli, aldehide, cetone, amine, heterocicli cu azot sau compuși cu sulf, fosfor, arsen, ca de exemplu:

[V phen$_3$] [$V(CO)_6$]$_2$, [$V(C_2H_6OS)_4$] [$V(CO)_6$]$_2$,

[V{$(C_6H_5)_3$ PO}$_4$] [$V(CO)_6$]$_2$; [$V(THF)_6$] [$V(CO)_6$]$_2$.

[$V(DMF)_6$] [$V(CO)_6$]$_2$, [$V(CH_3OH)_6$] [$V(CO)_6$]$_2$

Acești compuși se prepară, în atmosferă inertă, la temperatura obișnuită, din V $(CO)_6$ în benzen și liganzii respectivi (lichizi sau dizolvați în benzen) datorită disproporționării: $3V^\circ \longrightarrow V^{2+} + 2V^-$.

Au fost preparate și combinații de tipul [V py_4X_2], X = Cl^-, SCN^-; [V bpy$_3$]X_2, X = ClO_4^-, I^-, [V tpy$_2$] I_2, [V en_3]$Cl_2 \cdot H_2O$.

Combinații complexe ale V(III)

Dintre combinațiile complexe mult mai numeroase, pe care le formează V^{III}, se vor menționa cîteva din cele mai caracteristice.

Astfel se cunosc combinațiile [$V\ en_3$] Cl_3 și [V pn_3] Cl_3. care se obțin, fie prin adăugarea unei soluții eterice de etilendiamină (respectiv propilendiamină) la o suspensie de VCl_3 în eter, (în absența umidității) și păstrarea în exicator pe H_2SO_4, fie din reacția între VCl_3 și etilendiamină (în absența aerului) în tub închis și eliminarea excesului de ligand la 100°, în vid, sub forma unui

produs roşu brun. Cu heterocicli ca piridină, bipiridil, fenantrolină s-au preparat:

$[V\ py_3Cl_3]$, $[V\ py_3\ (SCN_3]$, $[(C_2H_5)_4N]\ [V\ py_2Cl_4]$,

$C_5H_6N[V\ py_2\ [SCN)_4]$, $[(C_2H_5)_4N]\ [V\ Cl_4\ bpy]$, $[(C_2H_5)_4N]\ [VCl_4\ phen]$.

S-au preparat, deasemenea, complecşi cu dicetone (acetil acetonă, metilacetonă, benzoilacetonă):

$[V\ aca_3]$, $[V\ Me\ aca_3]$, $[V(C_{10}H_9O_2)_3]$

Cu liganzi cu fosfor se cunosc complecşi cu fosfine şi fosfinoxid, ca de ex.:
$[VCl_3\ \{P(C_2H_5)_3\}_2$, $[V\ Cl_3\ O\ P\ R_3]$ în care R = etil, propil fenil, ciclohexil.

Combinaţii complexe ale V (IV):

În condiţii obişnuite, starea de oxidare IV este cea mai stabilă, însă numărul preponderent al numeroaselor combinaţii studiate nu provine de la V^{4+}, ci dela oxocationul VO^{2+}, care este singurul ion stabil al vanadiului tetravalent, atît în soluţii neutre cît şi acide. Această stabilitate se datorează legăturii puternice dintre oxigen şi vanadiu, care ar avea loc printr-o legătură σ şi 2 legături π (*Balhausen* şi *Grey*, 1962). Existenţa acestei legături multiple influenţează foarte mult stereochimia şi distribuţia electronică şi în consecinţă proprietăţile optice şi magnetice ale compuşilor de coordinaţie cu VO^{2+}. Adeseori, în special la compuşii cu liganzi bi- şi tetradentaţi se întîlneşte numărul de coordinaţie 5, care altfel este destul de rar. Se formează totdeauna compuşi fie cu o structură tetragonal-piramidală, fie trigonalbipiramidală.

În cele ce urmează se vor menţiona unii compuşi de coordinaţie în care liganzii sînt heterocicli cu azot (piridină, piridin-oxid, bipiridil, fenantrolină, porfirine, ftalocianine) ca de ex.:

$[VCl_4\ py_2\]$, $[VO(SCN)_2\ \ py_3]$, $[VO(C_5H_5NO)_5]\ X_2(X = ClO_4^-, Cl^-, Br^-)$,

$[VCl_4L]$, $[VOF_2L]$, $[VOClL_2]Cl$, $[VOCl_2L]$,

$[VOL_2]\ (ClO_4)_2$, $[VOBrL_2]\ Br \cdot H_2O$; în care L = bpy sau phen.,

$(VObpy_2]\ [PF_6]_2$; $[VOC_{32}H_{36}N_4]\ [VOC_{32}H_{34}Cl_2N_4]$, $[VOC_{32}H_{34}N_4]$

$[VOC_{44}H_{28}N_4]$, $[VOC_{44}H_{24}Cl_4N_4]$; $[VOC_{32}H_{16}N_8]$.

Dintre compuşii cu acetilacetonă menţionăm:
$[VO\ acac_2]$, care se obţine prin oxidarea $[V\ aca_3]$ sau hidroliza compusului $[VCl_2\ \ acac_2]$; $[VO\ acac_2py]$.

Se cunosc, de asemenea, foarte mulţi compuşi de coordinaţie cu baze Schiff, de tipul $[VOA_4]$.

S-au preparat compuşi cu liganzi cu sulf (dimetilsulfoxid, tetrasulfura de azot etc.)

$$[VOCl_2(C_2H_6OS)_3], [VO(C_2H_6OS)_5] X_2 \ (X = ClO_4^-, Br^-), [VCl_4S_4N_4].$$

şi cu liganzi cu fosfor şi arsen (trifenilfosfin oxid şi trifenilarsinoxid):

$$[VOCl_2(R_3PO)_2], [VOCl(R_3AsO)_4] Cl, [VO(R_3AsO)_4] (ClO_4)_2$$

Combinaţii complexe ale V^V

Numărul de combinaţii complexe ale vanadiului în stare de oxidare maxim este destul de numeros. În cele ce urmează se vor menţiona cei mai caracteristici, după tipul de liganzi: Cu heterocicli cu azot (metilpiridină, chinolină, chinaldină, 8-hidroxchinolină şi derivaţii cu brom şi iod ai acesteia, fenantrolină):

$$[VOCl_3(C_6H_7N)_2, [VOCl_3(C_9H_7N), [VOCl_3(C_9H_7N)_2]$$

$[VOCl_3(C_{10}H_9N)]$, $[VOOH(C_9H_6NO)_2]$, (dela care au fost izolaţi doi, din cei 6 izomeri posibili teoretic) $[VOOH(C_9H_4Br_2NO)_2]$, $[VOOH(C_9H_4I_2NO)_2]$, $[VOCl_3\ phen]$.

Dintre compuşii cu cetone pot fi menţionaţi acei cu camfor, 9-oxofluoren, benzofenonă, acetilacetonă:

$$[VOCl_3(C_{10}H_{16}O)_2], [VOCl_3(C_{13}H_8O)_2]$$

$$[VOCl_3(C_{13}H_{10}O)_2], [VOCl_3\ acac_2]$$

Se mai cunosc combinaţii complexe cu baze Schiff, oxime (salicilaldoximă şi derivaţi, benzoinoximă) şi cu acizi hidroxamici.

14.2. NIOBIUL

14.2.1. ISTORIC ŞI STARE NATURALĂ

În anul 1801, chimistul englez *Ch. Hatchett* analizînd un mineral necunoscut, care făcea parte dintr-o colecţie donată la British Museum, a reuşit să izoleze un oxid insolubil şi infuzibil, al unui element necunoscut pînă atunci şi pe care l-a numit columbiu, iar mineralului i s-a dat denumirea de columbit. Numele actual de niobiu i-a fost dat de către *H. Rose* (un elev a lui Berzelius) care a studiat o serie de columbite şi tantalite. Deoarece numele de niobiu era folosit numai pe continentul european (chimiştii americani foloseau numele de *columbiu*, iar în Anglia se întrebuinţau ambele denumiri), în anul 1949, *Comisia de nomenclatură anorganică*, împreună cu *Comisia de greutăţi atomice* a recomandat, la Conferinţa IUPAC-ului de la Amsterdam, acceptarea denumirii de niobiu pentru elementul 41.

În natură se găsește foarte rar niobiul singur, de obicei împreună cu tantalul, dar nu în stare nativă și nici ca sulfuri. Sub formă de urme se găsesc în foarte multe minerale, dintre care majoritatea sînt oxizi, de compoziție foarte variabilă și care adeseori prezintă mai mult interes pentru celelalte metale pe care le conțin, ca lantanide, uraniu și toriu.

Deși niobiul este mai răspîndit, în scoarța pămîntului, decît alte metale importante, ca Pb, Mo, Co și metalele nobile, se găsește foarte rar în concentrații mai mari (față de Ta, este de 10—12 ori mai răspîndit). Zăcăminte de niobiu (și tantal) se găsesc în granite, sienite, pegmatite, granitice și sienitice, carbonatite și aluviuni metalifere. În acestea din urmă, mineralele de niobiu (și tantal) se găsesc împreună cu casiterită, magnetită, titanomagnetite, ilmenită, rutil, zircon, monazită etc. Minereurile de niobiu cele mai importante sînt niobitul și tantalitul, ambele amestecuri izomorfe de niobați și tantalați de fer și mangan, cu compoziția (Fe/Mn) $(Nb/Ta)_2O_6$ (niobit, cînd predomină niobiul și tantalit, cînd predomină tantalul) apoi piroclorul $(Ca, Na)_{2-x}$ $(Nb, Ta)_2O_6$ (O, OH, F) și perovskita (bogat în niobiu) (Ca, Na, P.R.*) (Ti, Nb, Fe)O_3. Ca materii prime pentru obținerea niobiului se pot folosi zgurile care rezultă din prelucrarea minereurilor de staniu, ca și *„nisipul negru"*, rezidiu dela prelucrarea bauxitelor.

14.2.2. METODE DE OBȚINERE

Prelucrarea minereurilor. Tratamentul preliminar la care sînt supuse minereurile, în vederea concentrării, depinde de compoziția acestora și de metoda care urmează să fie folosită pentru separarea niobiului și tantalului.

Din punct de vedere economic, cel mai important minereu de niobiu este piroclorul, mai ales că unele varietăți nu conțin aproape de loc tantal, încît pot fi folosite direct pentru extragerea niobiului (concentratele pot conține 66% Nb_2O_5 și 0,04% Ta_2O_5, pe lîngă Zr, Sr, Th, U, Y, Nd, Ce, La).

Pentru obținerea concentratelor prin îndepărtarea mineralelor însoțitoare, se folosesc metodele fizice obișnuite separate, dar mai ales combinate (separarea gravimetrică, magnetică, electrostatică, flotație) sau chimice (prăjire sau pe cale umedă).

Concentrarea, prin separare gravimetrică, este mult ajutată de densitatea mare a mineralelor, care în cazul niobitului poate varia între 5 și 8, după conținutul de tantal.

În cazul rocelor cu piroclor, de exemplu, se separă, pe cale mecanică, piroclorul, zirconul și ilmenita de feldspat și mică; în continuare, se face o concentrare prin separarea magnetică a ilmenitei, iar amestecul de piroclor și zircon este separat prin flotație cu alchilsulfat de Na($pH \leqslant 2$).

Datorită tendinței pronunțate de a hidroliza și solubilității reduse a combinațiilor niobiului și tantalului, tratamentul materiei prime constă în în-

* P.R. = pămînturi rare.

depărtarea substanțelor însoțitoare astfel încît final rămîne amestecul de pentoxizi hidratați ($M_2O_5 \cdot x\ H_2O$), mai mult sau mai puțin puri. Aceștia pot fi aduși în soluție prin tratare cu acid fluorhidric (70%).

Acest tratament poate fi chimico-termic (prăjire prealabilă, topire cu alcalii-hidroxizi sau carbonați alcalini sau cu $KHSO_4$, respectiv $K_2S_2O_7$) urmat de o levigație (cu apă, apă + acizi, apă + alcalii, acizi, hidroxizi, sau cu MOH, H_2O și la sfîrșit cu H_2SO_4 diluat) sau direct pe cale umedă prin tratare cu acizi (HF 70%, H_2SO_4 98%, HCl, HNO_3, acid oxalic) sau cu hidroxizi (KOH 50%). Acest tratament pe cale umedă este rentabil numai dacă materia primă nu conține cantități prea mari de substanțe care să consume prea mult acid (ca de ex. carbonați alcalino-pămîntoși); altfel, este necesară o separare prealabilă a acestora.

În cazul concentratului dela flotarea piroclorului, prin tratare cu o soluție de acid oxalic (2—3%) poate fi trecut în soluție pînă la 73% din conținutul de niobiu.

Zgurile pot fi ușor tratate pe cale umedă, deoarece calciul se găsește ca silicat; ele sînt tratate alternativ cu o soluție de hidroxid alcalin și de acid clorhidric, cînd, în a doua etapă, trec în soluție Nb și Ta.

Un alt procedeu de tratare a minereurilor, concentratelor zgurilor sau altor materii prime constă în clorurarea acestora cu clor sau derivați clorurați ($SOCl_2$, PCl_5, $COCl_2$, S_2Cl_2) în prezență sau în absență de reducători (cărbune, cocs de petrol, oxid de carbon). Produsul reacției de clorurare constă dintr-un amestec de cloruri ale tuturor metalelor însoțitoare (Al, Fe, Ti ș.a), care trebuie purificat cu grijă, înainte de separarea Nb de Ta, în cazul cînd nu s-au luat măsurile necesare de reținere a impurităților, chiar la clorurare. Unele cloruri ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$) pot fi îndepărtate prin trecerea vaporilor printr-o coloană cu NaCl, încălzită la 250°—450°C, sau printr-o topitură de NaCl.

Separarea se poate face prin distilare sau condensare fracționată. La distilare, $FeCl_3$ pune în libertate clor, iar $FeCl_2$ nevolatilă, care rezultă, poate fi ușor separată. Prin condensare la aproximativ 200°C se separă $NbCl_5$, $TaCl_5$ și $FeCl_3$, în timp ce $SiCl_4$, $TiCl_4$ și $AlCl_3$ se degajă în stare de vapori. $FeCl_3$ distilă la 350°C și este redusă cu hidrogen la $FeCl_2$.

Soluțiile cu niobiu și tantal, obținute în urma tratării minereurilor sau concentratelor sînt purificate prin decantare, filtrare (de substanțele în suspensie) și precipitare a substanțelor însoțitoare dizolvate sau prin procedeele moderne de extracție cu solvenți sau cu schimbători de ioni.

Astfel prin hidroliza la $pH = 0,1-3,0$, se separă $Nb_2O_5 \cdot x\ H_2O$ și $Ta_2O_5 \cdot x\ H_2O$, în timp ce impuritățile rămîn în soluție (sau precipită mai încet). Din soluția clorhidrică, după adăugare de sulfit de sodiu, pentru a menține titanul în soluție, se separă prin diluare $(Nb, Ta)_2O_5 \cdot x\ H_2O$.

Tot de titan se pot separa din soluția sulfurică, prin cristalizarea fracționată a sulfaților dubli de NH_4, cînd precipită mai întîi titanul ca

$$(NH_4)_2\ TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O.$$

Din soluția de la tratarea niobitului se pot separa niobiul și tantalul prin extracție cu tributil fosfat (TBP), de celelalte elemente însoțitoare, care se extrag mai greu. Pentru a îndepărta eventualele elemente extrase (Ti, Fe) și ele, se spală și faza organică cu soluții acide (amestecul de HF și HNO_3

este foarte indicat pentru Fe), cînd o singură spălare este suficientă pentru a îndepărta titanul.

Pentru separarea clorurilor de Nb, Ta şi Ti, se pot folosi anioniţii EDE-10 sau AN-2F, iar ca eluant o soluţie de HCl-3 *n* (tantalul fiind foarte puţin adsorbit, în comparaţie cu niobiul şi titanul).

Separarea niobiului de tantal. Pînă nu de mult, singura metodă, folosită industrial pentru separarea acestor două metale, era o variantă a metodei lui *Marignac* (1866), bazată pe cristalizarea fracţionată a fluorurilor complexe de potasiu.

La soluţia, obţinută prin tratarea amestecului de pentoxizi hidrataţi $(Nb, Ta)_2O_5 \cdot x\, H_2O$, cu acid fluorhidric, se adaugă cantitatea stoichiometrică de fluorură de potasiu, pentru a se forma fluoro-compuşii. Separarea se bazează pe faptul că heptafluorotantalatul de potasiu, K_2TaF_7, este mult mai puţin solubil, la temperatura camerii, în acid fluorhidric diluat, decît penta-fluoro-oxoniobatul de potasiu, $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, care este sarea de niobiu, în echilibru. Un exces de fluorură de potasiu scade şi mai mult solubilitatea compusului K_2TaF_7, iar faptul că aceşti compuşi nu formează cristale mixte, favorizează de asemenea, separarea. Cîteva cristalizări fracţionate permit obţinerea fluorotantalatului pur, sub formă de ace fine, care se spală uşor şi se usucă la 100°C. În soluţie rămîne K_2NbOF_5, cam 2% (ca Ta_2O_5) din cantitatea de tantal, precum şi impurităţile, Sn, W, Ti, Zr.

Din soluţia fluorhidrică se poate precipita niobiul cu NaOH sau KOH, sub forma unor niobaţi alcalini, în timp ce impurităţile rămîn în soluţie.

Dacă însă acest procedeu permite separarea în stare pură a tantalului, sub formă de fluorotantalat, totuşi este mai puţin indicat pentru separarea niobiului pur.

Alte metode de separare se bazează pe precipitarea fracţionată, din soluţii de oxalat prin acidulare, pe reducerea selectivă a pentaoxizilor cu H_2, la 600°—1200°C şi clorurarea ulterioară la 400°—600°C, cînd se reduce numai Nb_2O_5 şi se volatilizează clorura, prin distilarea sau condensarea fracţionată a penthalogenurilor sau mai bine prin reducerea selectivă a pentahalogenurilor cu hidrogen la 300°C, cînd se reduce numai $NbCl_5$ la $NbCl_3$ nevolatilă şi se îndepărtează prin sublimare $TaCl_5$.

Însă cel mai bun procedeu de separare, folosit azi pe scară industrială, constă în extragerea cu solvenţi, din soluţii de oxizi într-un amestec de HF—HCl, folosind cetone alifatice şi aromatice, datorită factorului de repartiţie diferit al niobiului şi tantalului. În acest procedeu de extracţie lichid-lichid, este foarte indicată metilizobutilcetona ca solvent, acidulînd faza apoasă cu H_2SO_4 în loc de HCl. În felul acesta se poate ajunge la un randament de 95% (faţă de cantitatea conţinută în minereu) şi la o puritate de 99%.

Rezultate foarte bune, însă numai la scară redusă; în laborator se pot obţine prin separarea cu schimbători de ioni.

Obţinerea niobiului metalic. Au fost încercate o serie de metode pentru obţinerea niobiului metalic şi anume: prin reducerea oxizilor (cu cărbune, carbură de niobiu, hidrogen, hidrură de calciu, siliciu, magneziu, calciu, aluminiu) a halogenurilor simple (cu hidrogen hidrură, de calciu, metale alcaline şi alca-

lino-pămîntoase), a fluorurilor complexe, cu sodiu sau aliaj de Ca—Al, pe cale electrolitică, sau prin descompunerea termică a halogenurilor.

Însă multe dintre acestea, din diferite motive, nu prezintă interes din punct de vedere tehnic. Astfel, de exemplu, procedeul electrolitic, care este folosit cu succes la obţinerea tantalului metalic, este mai puţin indicat în cazul niobiului, deoarece la electroliza topiturii halogenurilor de niobiu, din cauza oxidării anodice a stării de oxidare Nb^{IV}, randamentul de curent este necorespunzător.

Descompunerea termică a pentahalogenurilor, în special a pentaiodurii, are o însemnătate mai mult din punct de vedere al rafinării niobiului, decît a preparării acestuia.

Pentru obţinerea industrială a niobiului se preferă reducerea pentaoxidului cu cărbune sau carbură de niobiu, ca şi reducerea compusului K_2NbF_7 cu sodiu metalic.

Astfel amestecul presat de Nb_2O_5 pur, în exces şi grafit este încălzit la 2065°C, într-un cuptor cu inducţie, la o presiune finală de 10^{-6} Torr şi apoi este răcit în atmosferă de argon. Îndepărtarea oxigenului şi carbonului poate fi accelerată prin adăugare de cantităţi mici de oxizi alcalino-pămîntoşi sau oxid de aluminiu. Se obţine astfel niobiu de puritate 99,8%.

În loc de a reduce direct pentaoxidul cu cărbune, se prepară mai întîi NbC, din Nb_2O_5 şi negru de fum, în cuptor Tammann, în atmosferă inertă:

$$Nb_2O_5 + 7C \longrightarrow 2NbC + 5CO$$

Carbura brută, astfel obţinută, amestecată cu un mic exces de pentaoxid de niobiu proaspăt (faţă de cantitatea necesară stoichiometric, după reacţia $Nb_2O_5 + 5\,NbC = 7\,Nb + 5\,CO$) este comprimată în blocuri cilindrice, care sînt încălzite, în cuptor de înaltă frecvenţă, la 2050°C, în vid. Acest procedeu, mai avantajos decît primul, conduce la niobiu de puritate 99,8%.

După cum s-a spus anterior, un alt procedeu folosit industrial constă în reducerea cu sodiu metalic a compusului K_2NbF_7 anhidru. Se introduce într-un vas de reacţie din oţel, heptafluoroniobat de potasiu şi sodiu în exces (15—20%), în straturi, iar pentru a împiedica oxidarea se acoperă cu un strat de NaCl. La temperatura de 900—1000°C, reducerea are loc în 15 minute. După răcire şi mărunţire, se purifică pulberea obţinută prin spălare cu H_2O, HNO_3 10%, HCl 5% şi la sfîrşit cu HF 2,5%, pentru a îndepărta oxidul format la suprafaţă. Se obţine astfel, cu un randament de 90%, niobiu de puritate 98,9 pînă la 99,2%.

Purificarea niobiului metalic, se bazează pe încălzirea în vid, la temperaturi înalte, cînd se volatilizează (total sau parţial) impurităţile metalice (Na, K, Sn, Pb, Fe, Ti) precum şi C şi Si (ca CO şi SiO), N_2 şi O_2.

În acest scop se foloseşte sinterizarea (prin încălzire directă sau indirectă a barelor, din pulbere de niobiu presată), topirea (în arc electric sau cuptor cu fascicul de electroni), topire zonală. Niobiul mai poate fi rafinat electrolitic, sau prin descompunerea termică a iodurii.

14.2.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

În stare compactă niobiul este un metal alb-argintiu, care există numai într-o singură modificație, cubică-centrată (după cum rezultă din determinările roentgenstructurale, la temperaturi între 18° și 2197°C), cu o constantă de rețea ; $a = 3{,}30656 \pm 0{,}00002$ Å și doi atomi în celula elementară.

Sub formă de pulbere este de culoare cenușie. În stare pură este foarte plastic, putînd fi ușor laminat și trefilat. Prezența impurităților influențează mult însă proprietățile mecanice, ca și cele termice și electrice.

Din punct de vedere chimic este un metal foarte stabil, la temperatura obișnuită.

În stare compactă (tablă sau sîrmă) dacă este încălzit sub 400°C, în atmosferă de oxigen, reacționează dînd o soluție solidă și o peliculă de oxid, densă și aderentă, în timp ce, între 400°C și 500°C se formează pături afînate, neprotectoare și oxidarea decurge complect pînă la Nb_2O_5.

Niobiul este oxidat de vaporii de apă la aproximativ 250°C, cînd se formează un strat superficial de NbO ; acesta este oxidat la Nb_2O_5. Niobiul este atacat de fluor, chiar la temperatura camerii, iar de ceilalți halogeni la cald. La temperatură ridicată reacționează cu hidrogenul, azotul și carbonul, formînd compuși interstițiali. Niobiul este rezistent la acțiunea acizilor minerali ; astfel, nu este atacat la temperatura obișnuită de HCl, H_2SO_4, HNO_3 (nici chiar la 100°) și apa regală, însă se dizolvă în acid fluorhidric și mai ales într-un amestec de acid fluorhidric și acid azotic.

Soluțiile de hidroxizi alcalini 30% îl atacă la cald; este atacat deasemenea prin topire cu hidroxizi alcalini.

Niobiul formează aliaje cu Be, Al, Ti, Zr, Th, V, Ta, Cr, Mo, W, Co, Ni.

14.2.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Aproximativ 73% se folosește în industria oțelurilor sub formă de feroniobiu (care se poate obține prin topirea directă în cuptor electric a minereurilor bogate, cu cărbune), 18% în aliaje neferoase, 4% sub formă de carburi și 5% ca metal pur.

Deoarece în stare pură este foarte rezistent la coroziune, se pretează pentru construcția de aparatură, folosită în industria chimică și petrochimică, ca și pentru recipiente rezistente la acizi, instalații pentru prelucrarea deșeurilor radioactive etc.

Niobiul metalic pur se mai folosește pentru instrumente chirurgicale și chirurgie plastică. Niobiul se folosește în tehnica nucleară, la construcția reactorilor, sau pentru căptușirea barelor de combustibil nuclear, datorită secțiunii de captură pentru neutroni, relativ mici, a punctului de topire ridicat, a bunei conductibilități termice, a rezistenței la coroziune față de sodiu lichid și uraniu. Niobiul se mai întrebuințează ca material de contact, în întrerupătoarele electrice, ca material anodic pentru condensatoarele electrolitice și pentru redresori, iar ca material supraconductibil în criotroni.

Datorită punctului de topire ridicat, a capacității mari de emisie electronică și proprietății de absorbție la cald, pentru diferite gaze, niobiul este folosit în tehnica vidului și în radio tehnică.

Niobiul este un component important al aliajelor termostabile, al aliajelor magnetice și supraaliajelor.

Niobiul mărește rezistența la tracțiune și la coroziune a oțelurilor inoxidabile; în oțelurile austenitice, niobiul stabilizează faza de carbură și împiedică tendința spre coroziunea intercristalină a oțelurilor inoxidabile crom-nichel și acelor cu crom-nichel-molibden.

Niobiul se folosește pe scară tot mai largă, sub formă de adaos, la oțeluri pentru construcția turbinelor cu reacție și pentru sudarea materialelor metalice.

Și o serie de compuși ai niobiului au diferite întrebuințări. Astfel, hidrura se folosește pentru lipirea metalelor pe substanțe nemetalice (ceramică, carbură, diamant, safir) și ca moderator de neutroni. Pentaoxidul se folosește, împreună cu titanatul de bariu, pentru obținerea de materiale ceramice dielectrice, apoi pentru sticle optice (punct de înmuiere ridicat, indice de refracție mare, și caracteristice de adsorbție specifice) și pentru emailuri, precum și catalizator pentru polimerizarea hidrocarburilor olefinice (etilenă, butadienă). Azoturile și borurile de niobiu se folosesc ca rezistențe electrice.

Carbura de niobiu se folosește ca filament incandescent în lămpile cu halogen, apoi în industria tuburilor electronice, iar împreună cu TaC sau cu BN, pentru corpuri ceramice.

Carbura de niobiu se întrebuințează împreună sau în locul carburii de wolfram, ca metal dur, de ex. pentru unelte de tăiat.

14.2.5. COMBINAȚIILE NIOBIULUI

Niobiul formează o serie de compuși în diferite stări de oxidare (V, IV-III, II), cei mai stabili fiind însă acei în starea de oxidare V, în care se aseamănă cu elementele tipice nemetalice.

Cei mai importanți compuși simpli sînt halogenurile și oxohalogenurile, care sînt volatile și hidrolizează ușor. Nu se cunosc săruri simple ca sulfați, azotați etc.

În soluții de acizi minerali, Nb^{V} poate să existe, în funcție de condiții, ca specii cationice, neutre sau anionice, precum și forme hidrolizate, polimere și coloidale în echilibru.

Se cunosc și o serie de combinații complexe, în unele niobiul funcționînd în stările de oxidare I- și I.

14.2.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Niobiul formează o serie de hidruri interstițiale în care atomii de hidrogen se află în interiorul rețelii metalice lărgite. Uneori aceste hidruri rezultă întîmplător cu ocazia altor reacții, ca de exemplu prin acțiunea apei asupra produselor

rezultate, prin reducerea cu sodiu a fluoroniobatului, care conţin totdeauna sodiu metalic sau la prepararea niobiului metalic, prin reducerea pentaclorurii cu hidrogen, în prezenţa unui filament incandescent de platină.

Totuşi majoritatea studiilor asupra hidrurilor de niobiu au fost făcute, observînd absorbţia hidrogenului molecular de către niobiu, la temperaturi şi presiuni anumite.

Absorbţia hidrogenului de către metal este un proces exotermic, astfel că solubilitatea este mare la temperaturi joase, cînd viteza de reacţie între metal şi hidrogen este mică. Echilibrul în sistemul niobiu-hidrogen este atins repede la temperaturi ridicate, pe cînd la temperatura camerii, în special în cazul unei foiţe metalice netratată anterior, echilibrul este atins numai prin răcirea foarte înceată de la o temperatură ridicată (de exemplu de la 500° la 20°C, în timp de 10 ore) sau dacă se foloseşte iniţial presiuni mari de hidrogen. Viteza de absorbţie a hidrogenului este mai mare în cazul probelor metalice, care au fost în prealabil hidrogenate şi apoi eliminat hidrogenul prin încălzire în vid.

Absorbţia hidrogenului gazos, implică disocierea moleculelor de hidrogen în atomi, care apoi difuzează în tot metalul.

Sieverts şi *Moritz* (1941) studiind absorbţia hidrogenului de către niobiu, la temperaturi pînă la 900°C, a reuşit să obţină, la temperatura camerii o fază cu compoziţia $NbH_{0,86}$.

Un studiu amănunţit al sistemului niobiu-hidrogen (folosind niobiu rafinat), în domeniul de temperaturi între 300—1500°C şi la presiuni de hidrogen între 0 şi 760 mm Hg (*Komjathy*, 1960) şi la compoziţii pînă la $Nb\,H_{0,85}$ a dovedit existenţa unei soluţii solide continue, cu o structură cubică centrată, a cărui parametru creşte odată cu creşterea conţinutului de hidrogen. La temperaturi peste 600°C, dizolvarea hidrogenului în niobiu este proporţională cu rădăcina pătrată a presiunii hidrogenului, ceea ce indică că acesta se dizolvă în metal, sub formă de atomi.

În anumite condiţii de temperatură şi compoziţie, faza unică, soluţia solidă cubică centrată, este înlocuită prin două soluţii solide, indicate prin fazele α şi β, care au aproape aceiaşi structură cristalină, dar cu compoziţii diferite. Existenţa acestor două faze a fost observată pe cale microscopică şi prin analiză roentgen-structurală. La o temperatură oarecare (140°), cunoscută sub numele de *temperatură critică* cele două faze devin complect miscibile, rezultînd o singură fază, peste întreg domeniul de compoziţie.

Faza α ($NbH_{0-0,11}$) are aceiaşi simetrie cubică ca şi niobiul metalic, a cărui reţea cubică centrată este lărgită, datorită prezenţei atomilor de hidrogen în interstiţii. Deasupra acestei concentraţii de hidrogen, apare faza β ($NbH_{0,6-0,8}$), care are o simetrie cubică distorsionată (ortorombică). S-a constatat că la aproximativ 100°, are loc o schimbare a structurii şi anume de la această simetrie cubică distorsionată, la cea cubică. După unii autori, această a doua fază cubică este denumită α' şi deci în domeniul dela $Nb\,H_{0,11}$—$NbH_{0,7}$ avem $\alpha + \alpha'$ (fig. 14.6).

Chiar la o cantitate mică de hidrogen absorbit, se observă o micşorare a ductibilităţii niobiului. Mostre dintr-o foiţă cu compoziţia $Nb\,H_{0,1}$ se rup, la îndoire, iar după absorbţii şi desorbţii repetate, metalul se preface în pulbere, sau poate fi uşor sfărîmat.

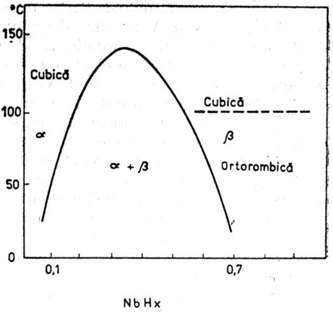


Fig. 14.6. Faze în sistemul Nb-H.

Formarea hidrurii afectează şi proprietăţile electrice şi magnetice ale niobiului. Astfel, în timp ce niobiul pur prezintă supraconductibilitatea la 8,3°K, acela care conţine mai mult hidrogen decît corespunde la $NbH_{0,7}$ (*faza* β) nu mai prezintă această proprietate deasupra temperaturii de 1,8°K.

La 292°K s-a observat o scădere a susceptibilităţii magnetice, în cazul fazei β ($NbH_{0,86}$).

În afară de aceste faze stabile, se mai cunoaşte o dihidrură instabilă, NbH_2; aceasta se obţine, în stare pură, prin hidrogenarea catodică a unei foiţe de niobiu, în acid sulfuric (6N) şi folosind un anod din carbură de bor. Dihidrura, care are un domeniu de omogeneitate între $NbH_{2,00}$ şi $Nb_{2,07}$ cristalizează într-o reţea tip fluorină cu constanta 4,653 Å. Este un compus foarte instabil şi dacă, imediat după preparare, este ţinut în vid (~ 10^{-6} Torr) pierde hidrogen, trecînd în monohidrura pură. Şi prin şedere în aer, pierde hidrogen şi trece final în monohidrură.

14.2.5.2. COMPUŞI CU OXIGENUL

Prin acţiunea oxigenului molecular asupra niobiului, la diferite temperaturi şi presiuni, au loc următoarele:

— dizolvarea oxigenului în reţeaua metalului şi formarea de faze suboxid;

— formarea unor oxizi omogeni cristalini în stările de oxidare II, IV şi V.

La încălzirea, la temperaturi peste 300°C, a niobiului în oxigen, primul stadiu este chemosorbţia oxigenului la suprafaţa metalului, care este urmată de difuziunea atomilor de oxigen în metal. Aceasta are ca rezultat formarea limitată a unei soluţii solide interstiţiale (α), cu lărgirea reţelii cubice centrate a metalului şi apoi formarea unor faze definite de suboxizi, identificate roentgenografic.

Aceşti suboxizi, care se formează în oxigen, mai ales, între 300 şi 500°C şi la presiunea atmosferică şi indicaţi în literatură ca NbO_x, NbO_y şi NbO_z au compoziţia aproximativă Nb_6O, respectiv Nb_4O, pentru primii doi. Aceşti oxizi inferiori sînt faze metastabile. Astfel NbO_x nu mai este stabil peste 500°, NbO_y peste 600°, iar NbO_z peste 700°.

NbO_x este tetragonal, ca şi TaO_x. Suboxidul NbO_y constă din două faze *a* şi *b* (a doua, respectiv a treia treaptă de formare a oxizilor inferiori în soluţia solidă α). Formula fazei *a* nu este cunoscută, însă, pe baza studiilor roentgenografice, această fază este izomorfă cu Ta_4O rombic. În ce priveşte

faza NbO_y (*b*), căreia îi corespunde formula Nb_4O, are o structură tetragonală ($a = 6{,}65$, $c = 3{,}32$ Å, pe baza determinărilor roentgenografice și a difracției electronilor). Formula suboxidului NbO_z nu este cunoscută. Pe cale roentgenografică și prin difracția electronilor s-a stabilit că această fază are o rețea tetragonală ($a = 6{,}64$, $c = 4{,}80$ Å) și este izomorfă cu TaO_z. Prin încălzire la 550—600°C în aer (la 0,01 Torr) trece treptat în NbO.

În literatură se menționează existența a trei oxizi și anume: NbO, NbO_2 Nb_2O_5. Spre deosebire de vanadiu nu se cunoaște compusul Nb_2O_3.

Monoxidul de niobiu, NbO, poate fi obținut prin reducerea pentaoxidului de niobiu cu hidrogen, la temperaturi între 1350° și 1700°C,prin încălzirea în curent de argon la 1200°C a unui amestec presat de pulbere de niobiu și pentaoxid sinterizat sau prin încălzirea, în argon la 1750°, a unui amestec presat de pulbere de niobiu și dioxid.

Are un aspect metalic, cenușiu deschis și o densitate de 7,30 g/cm^{-3}. Se topește la 1945°C.

Monooxidul de niobiu are o structură cubică tip NaCl ($a = 4{,}210$ Å) însă defectă (25% locuri neocupate). Prezintă o conductibilitate metalică (*Chandrashekar, Mayo, Honig*, 1970)

Prin încălzirea în vid la 1600°—2200°, vaporii constau din NbO_2 și 5—30% NbO. Dacă este încălzit, în aer, la 300° se transformă, în timp, complect în Nb_2O_5. În curent de clor la cald, formează $NbOCl_3$.

Monooxidul de niobiu reacționează la cald cu CO formînd NbO_2 și NbC, în timp ce CO_2 îl oxidează la pentaoxid.

Dioxidul de niobiu, NbO_2, se poate obține prin reducerea pentaoxidului cu hidrogen, la temperaturi ridicate (de la 800° la 1350°C), sau prin încălzirea la 1150°C a pentaoxidului, în curent de argon. Sub formă de monocristale, pentru studiu roentgenografic, se obține prin topirea, în cuptor cu arc electric în argon, a unor tablete obținute prin presarea unui amestec de pentaoxid și pulbere de niobiu (în raport corespunzător). NbO_2 are o culoare neagră, cu nuanță albăstruie. Faza NbO_2, cu un domeniu de omogeneitate îngust între NbO_2 și $NbO_{2,024}$ are o structură tip rutil, deformată. Structura acestei forme de temperatură joasă (α), a fost determinată roentgenografic, atît pe pulberi cît și pe monocristale și este constituită din octaedrii NbO_6 care sînt uniți prin muchii comune formînd lanțuri; la rîndul lor acestea sînt unite reciproc prin octaedri cu vîrfuri comune. Particularitatea acestei structuri constă în existența în acelaș lanț a unor distanțe Nb—Nb, alternante de 2,802 și 3,196 Å, cînd rezultă perechi de atomi Nb—Nb. Această distanță mai scurtă între perechile de atomi de Nb, indică existența unei legături metal-metal, care este, de altfel, confirmată și de comportarea magnetică și electrică a dioxidului.

După cum rezultă din analiza termo-diferențială are loc la 810°C o transformare de fază endotermă reversibilă ($\alpha \rightleftharpoons \alpha'$). Această *formă* α', stabilă peste 800°, are o rețea tip rutil (la 900°, $a = 4{,}841$ și $c = 3{,}009$ Å).

În afară de aceste două modificații (α și α') mai există o *formă* β, structural înrudită, cu compoziția stoichiometrică exactă NbO_2, care a fost obținută la răcirea lentă a NbO_2 încălzit. La aproximativ 800°, $\beta-NbO_2$ trece reversibil în $\beta'-NbO_2$. (*H. Schäfer*, 1969). Dioxidul de niobiu este un agent

reducător puternic; astfel, reduce la cald hidroxidul de sodiu, cu degajare de hidrogen, CO_2 la CO și SO_2 la S.

Determinările roentgenografice pe preparate de compoziție $NbO_x(2 \leq x \leq 2{,}5)$, încălzite la 1150°, au arătat existența unor faze oxidice, între NbO_2 (faza [A]) și Nb_2O_5 (faza [G]):

$$\underset{[B]}{NbO_{2,417}(Nb_{12}O_{29})},\quad \underset{[C]}{NbO_{2,453}(Nb_{11}O_{27})},\quad \underset{[D]}{NbO_{2,464}(N_{47}O_{116})}$$

$$\underset{[E]}{Nb_{25}O_{62}},\quad \underset{[F]}{NbO_{2,483}(Nb_{53}O_{132})}$$

Aceste faze oxidice au fost obținute fie, prin reacții de transport chimic (a Nb_2O_5 cu $Nb\ X_5$, sub formă de oxohalogenuri gazoase dela o zonă de temperatură ridicată la una de temperatură mai joasă), fie ca monocristale, prin topire, în arc electric, în atmosferă de argon, a unor pastile din pulbere de NbO_2 și Nb_2O_5, care apoi au fost sfărmate, presate și sinterizate în vid la 1100°–1150°.

Faza [*B*] există într-o formă rombică și alta monoclină (după modul de preparare); toate celelalte faze au celule elementare monoclinice. *Faza* [*C*], după unii autori, n-ar exista.

Pentaoxidul de niobiu Nb_2O_5, este produsul final de oxidare al niobiului și se obține atunci cînd metalul este încălzit, la temperatură ridicată, în exces de oxigen. Totuși metoda de preparare, cea mai folosită constă în deshidratarea, la cald, a acvooxidului precipitat din soluții apoase. Însă prin precipitare, capacitatea adsorbantă mare a acvooxidului, proaspăt precipitat, poate conduce adeseori la coprecipitarea impurităților. Aceasta poate fi însă evitată, prin precipitarea dintr-o soluție alcalină, cu bioxid de sulf, sau prin precipitare cu amoniac, dintr-un oxalat complex, urmată de o spălare cu acid azotic diluat. Acidul azotic și azotatul de amoniu sînt îndepărtați apoi prin încălzire.

Pentaoxidul de niobiu, preparat din acvooxid, este o substanță solidă albă, cu o densitate care variază între 4,5 și 5,2 g/cm³, în funcție de metoda de preparare și tratamentul termic ulterior. Cum disocierea are loc chiar la 1150°C, rețeaua devine defectă în oxigen, pentaoxidul colorîndu-se temporar în galben, ca și oxidul de zinc.

Diagramele de raze X, pe pulberi (*Brauer*, 1941) au arătat că pentaoxidul de niobiu este polimorf. Formarea diferitelor modificații depinde, determinant, de materia primă și de metoda de preparare. De ex. prepararea prin oxidarea metalului, sau oxizilor inferiori poate conduce la alte modificații decît prepararea din pentaoxidul amorf.

Pe de altă parte, cantități mici de substanțe străine, pot influența formarea modificațiilor, atît din punct de vedere al dirijării reacției, cît și al stabilizării formei obținute. Astfel, deși *forma* T trece la 830°C în *forma M*, totuși prin oxidarea niobiului sau a aliajelor de niobiu, la 1000°, însă în prezență de siliciu sau zirconiu, se stabilizează *forma T*.

Oxidul amorf, care se obține prin deshidratarea acvooxidului (între 300° și 500°C), începe să cristalizeze aproximativ la 500°C, (*forma* T, de *tem-*

peratură joasă), cristalizarea fiind mult mai rapidă la temperaturi mai ridicate pînă la aproximativ 830°C, la care se observă o transformare în *forma M* (*de temperatură medie*). De asemenea și această tranziție are loc mult mai repede la temperaturi mai înalte (de exemplu 1000°C). Această modificație poate fi obținută și direct prin calcinarea acvooxizilor, care conțin ioni SO_4^{2-} sau Cl^- (adsorbiți în urma precipitării din soluțiile de la dezagregarea cu pirosulfat sau prin hidroliza pentaclorurii de niobiu).

Prin acțiunea catalitică a SnO_2 (<0,01% mol Sn), se poate obține *modificația M*$-Nb_2O_5$, cristalină sub formă de ace prismatice, prin reacții de transport chimic ($Nb_2O_5(s) + 3NbCl_5(g) \rightleftharpoons 5NbOCl_3$ (g) de la $T_2=970$°C la $T_1 = 860$°C).

La temperaturi mai ridicate (1100°C) se formează o a treia *modificație H* (de *temperatură înaltă*), care se poate obține direct din Nb metalic sau din oxizi inferiori (chiar și din fazele oxidice $NbO_{2,4}$ — $NbO_{2,5}$) prin oxidare la 1100°C.

Aceste trei modificații polimorfe au fost studiate de o serie de cercetători, care le-au notat altfel, $T = \gamma$, $M = \beta$, și $H = \alpha$ și au sugerat că *fazele* β și α ar fi una și aceiași și că de aceea trebuie considerat că transformarea are loc de la γ la α. Temperaturile de transformare ar fi următoarele: 435°C pentru Nb_2O_5 amorf $\longrightarrow \gamma-Nb_2O_5$ și 830°C, pentru $\gamma-Nb_2O_5 \rightarrow \alpha-Nb_2O_5$.

O altă modificație, de temperatură ridicată, metastabilă, notată ε, cristalizează din topitura de pentaoxid, dar se transformă spontan între 1400 și 1200°, exoterm și ireversibil în α — Nb_2O_5. Deci singura modificație stabilă între 830° și aproximativ 1400° C este $\alpha-Nb_2O_5$.

O modificație de temperatură joasă δ (TT) menționată de unii autori, ca prima fază cristalină, ar fi de fapt o varietate mai puțin cristalină a formei γ.

O caracteristică interesantă a polimorfismului pentaoxidului de niobiu este influența unei cantități mici de tantal în rețea, la transformarea $\gamma \longrightarrow \alpha$.

Forma $\gamma-Nb_2O_5$ este ortorombică și isostructurală cu $\beta-Ta_2O_5$. Dacă probe de Nb_2O_5 și Ta_2O_5, preparate separat, sînt încălzite la 1000°C, transformarea Nb_2O_5 în modificația α nu este afectată de prezența pentaoxidului de tantal, indiferent de proporția acestuia în amestec. În aceste condiții, nici Ta_2O_5 prezent, nu suferă vreo schimbare.

Pe de altă parte însă, dacă se prepară un *oxid micst* prin coprecipitarea acvooxizilor dintr-o soluție, care conține ambele metale, se constată că prezența unui oxid metalic poate influența transformarea polimorfă a celuilalt. Astfel, de exemplu, în timp ce $\gamma-Nb_2O_5$ pur, este complet transformat în $\alpha-Nb_2O_5$, după cîteva ore de încălzire la 1000°, prezența a 20—30% Ta_2O_5, în rețea, inhibă transformarea, chiar după o încălzire îndelungată la această temperatură.

Dacă însă amestecul coprecipitat conține mai puțin decît aproximativ 12—14 mol % Ta_2O_5, atunci suferă o transformare completă în forma α, în decurs de 5 ore la 1000°C, dispărînd totodată din diagrama de raze X, liniile caracteristice ale $\beta-Ta_2O_5$ prezent. Efectul nu este precis determinat, dar depinde de raportul celor doi oxizi, de temperatură și de timpul de încălzire.

Structura cristalină a formei $\alpha-Nb_2O_5$ a fost determinată pe monocristale, obținute dintr-o topitură de Nb_2O_5 și încălzite la 1000°C (*Gatehouse*

și *Wadsley*, 1964). Aceasta are o celulă elementară monoclinică cu 14 unități Nb_2O_5 în celulă ($a = 21,16$, $b = 3,822$, $c = 19,35$ Å; $\beta = 119°,50'$). Douăzecișișapte de atomi de niobiu sînt coordinați octaedric, iar unul tetraedric.

Modificațiile polimorfe, T(γ), M(β) și H(α) descrise mai înainte, se obțin deci ca produse policristaline, variind tratamentul termic la care este supus pentaoxidul, în contact cu aerul sau cu oxigenul. Se pot obține însă monocristale ale acestor modificații prin reacții de transport chimic, în prezența unui halogen (în mod obișnuit, clor):

$$Nb_2O_5(s) + 3NbCl_5(g) \longrightarrow 5NbOCl_3(g)$$

și variind cele două temperaturi ($T_2 > T_1$) la care sînt menținute capetele tubului închis, în care are loc reacția. În felul acesta s-au obținut monocristale și ale altor modificații, bine definite roentgenografic: *B* (foițe), *N* (ace) și *P* (prisme), potrivit cu habitusul lor cristalin (*Schäfer* și colab. 1964—1966). Modificațiile *B* și *P* au mai fost obținute, independent, la *Laves* și colab. (1964) care le-au notat ζ, respectiv η.

În timp ce modificațiile *B* (ζ) și *N* au celule elementare monoclinice, modificația *P* (η) are o celulă elementară tetragonală alungită ($a = 3,896$, $c = 25,43$ Å).

O altă modificație, $B-Nb_2O_5$ (*Gruehn*, 1966) care a fost obținută pe mai multe căi și de obicei împreună cu alte modificații (*P*, *B*, *T*) este stabilă, în aer, la 550—650°C, însă se transformă treptat la 700—750°C în modificația *P*.

Modificația $R-Nb_2O_5$, cristalizează în sistemul monoclinic, avînd paraparametrii: $a = 3,983$, $b = 3,826$, $c = 12,79$ Å și $\beta = 90°,75$. Se pare că are structura cea mai simplă dintre toate modificațiile cunoscute ale Nb_2O_5. Structurile acestor modificații sînt foarte complicate; elementele structurale sînt octaedri de O^{2-}, în jurul cationilor de niobiu. Diferitele feluri de octaedri de O^{2-} se formează prin unirea în mod diferit a octaedrilor. Lanțurile de octaedri cu $O/Nb = 2,5$), care se formează și care apar ca element structural suplimentar în mai multe modificații a Nb_2O_5 și în fazele oxidice ($NbO_{2,4}$—$NbO_{2,5}$) pot conduce la structuri *bloc*. În interiorul acestor *blocuri*, octaedrii NbO_3 sînt uniți prin colțuri ca în ReO_3, în timp ce „blocurile" sînt legate împreună prin octaedrii $NbO_{2,5}$ și $NbO_{<2,5}$ uniți prin muchii. Dintre aceste modificații, densitatea cea mai mare o are modificația B (5,19—5,29).

Ca punct de topire al pentaoxidului de niobiu se consideră valoarea de 1507°C.

Nb_2O_5 stoichiometric este slab diamagnetic și pe măsură ce scade raportul O/Nb, devine paramagnetic. Din punct de vedere electric este un izolator; prin abatere dela stoichiometrie devine un semiconductor de tip *n*.

Acvooxidul de niobiu (V) se obține prin mai multe metode, fie din soluții acide, fie bazice, sub forma unui precipitat alb, amorf, cu un conținut de apă nedeterminat.

Astfel, se poate obține prin hidroliza unor complecși solubili sau prin acidularea unei soluții de niobat. În mod obișnuit, se prepară prin topirea pentaoxidului anhidru ca pirosulfat alcalin, leșierea ulterioară a topiturii cu acid sulfuric (5 m) sau cu acid oxalic și precipitarea acvooxidului prin diluarea sau fierberea soluției sulfurice, sau prin tratarea cu amoniac a soluției în acid oxalic.

Se mai poate prepara prin adăugare de acid clorhidric diluat sau de acid sulfuric diluat la o soluție apoasă caldă (60°—80° C) de niobat alcalin, obținut prin topirea pentaoxidului anhidru, cu un exces de hidroxid sau carbonat de potasiu.

În general, s-a observat că precipitarea cu amoniac dintr-o soluție a unui acid complexant, conduce la un produs mai fin divizat și mult mai activ din punct de vedere chimic, decît precipitarea cu un acid dintr-o soluție de niobat.

Însă, oricare ar fi metoda de precipitare folosită, precipitatul trebuie să fie spălat cu apă (chiar caldă) prin centrifugare.

Precipitatul obținut, prin tratarea unei soluții în acid oxalic (25%) cu amoniac, la $pH = 10$, la fierbere, are tendințe ca la spălare prin centrifugare, să peptizeze mai tare decît precipitatul obținut prin adăugarea de acid mineral la o soluție bazică.

Gelul care se separă, la precipitare, fie din soluție bazică sau acidă, adsoarbe cantități mai mari de ioni străini (de ex. K^+ pe măsură ce crește pH-ul), care sînt foarte greu îndepărtați prin spălare (îndepărtarea se poate face bine cu schimbători de ioni).

După condițiile de preparare acvooxidul variază atît în ce privește mărimea particulelor cît și conținutul de apă. Acvooxidul proaspăt precipitat are tendința să formeze suspensii stabile de particule mai mici pe măsură ce concentrația ionică este redusă progresiv la spălarea prin centrifugare.

Prin dializa unei soluții apoase de niobat alcalin se poate obține un sol, încărcat negativ, care este ușor floculat de electroliți puternici (electroliții complexanți ca acid fosforic și oxalic, oxalat de amoniu, determină mai întîi flocularea, însă în exces dizolvă iar precipitatul). Spre deosebire de hidrosolul acvooxidului de tantal, care este floculat imediat, prin trecerea unui curent de CO_2, hidrosolul de niobiu este stabil, în aceleași condiții timp de 24 ore. Stabilitatea solului depinde nu numai de stratul dublu electric al particulelor coloide, ci și de hidratarea lor. Viteza de coagulare a solului crește mult, pe măsură ce valoarea pH-ului scade sub 4,8 și atinge un maxim la $pH \sim 2$.

S-au făcut o serie de încercări, studiindu-se deshidratarea progresivă a acvooxidului, pentru a stabili existența unui acid niobic sau a unor hidrați bine definiți. Unele rezultate cu privire la formarea unor hidrați ai pentaoxidului sînt puțin întemeiate.

Cercetările roentgenografice, spectroscopice în IR, termogravimetrice și de analiză termică diferențială, nu au arătat existența unui hidrat definit. Efectul endotermic la 200°C, corespunde deshidratării complecte a acvooxidului, iar efectul exotermic în domeniul 435—550°C, corespunde trecerii oxidului amorf în forma cristalină (δ—respectiv β-Nb_2O_5).

Acvooxidul, $Nb_2O_5 \cdot x\, H_2O$ a fost considerat mai de mult ca acid niobic, denumire folosită și azi ocazional, cu toate că funcțiile sale acide sînt abia perceptibile.

Proprietățile acvooxidului diferă mult în funcție de metoda de preparare; produsul proaspăt precipitat suferă un proces de *îmbătrînire*, chiar la temperatura camerii, astfel că poate deveni mai puțin reactiv, după cîteva zile. Acest proces de îmbătrînire poate fi oprit prin congelarea probei. Carac-

terul coloidal ca și îmbătrînirea acvooxidului de niobiu dă ocazie la multe anomalii aparente și lipsa de reproductibilitate a comportării sale chimice. Astfel, de exemplu, procesul de îmbătrînire poate avea loc chiar în prezența unui agent complexant mediu, cu care acvooxidul formează un complex solubil în apă, astfel că dacă nu se menține o concentrație destul de mare a agentului complexant, poate avea loc o hidroliză ireversibilă a complexului.

Oxoniobați. Prin topirea pentaoxidului de niobiu anhidru cu hidroxizi sau carbonați alcalini se formează niobații respectivi. Aceștia mai pot rezulta și prin digerarea acvooxidului cu hidroxizi alcalini. În timp au fost descriși în literatură, un mare număr de niobați cu diferite raporturi M^I_2O/Nb_2O_5. Totuși mulți dintre aceștia sînt amestecuri a unor compuși simpli.

Studiul oxoniobaților este complicat prin faptul că mulți dintre compușii hidratați nu există în stare anhidră și nici nu formează soluții saturate, în timp ce în sistemele anhidre și hidratate, caracterul metastabil și încetineala cu care se atinge echilibrul contribuie la variabilitatea compoziției. Majoritatea oxoniobaților sînt insolubili în apă cu excepția acelora ai metalelor alcaline care conțin un raport $M^I_2O/Nb_2O_5 > 1$.

Sărurile altor cationi se prepară de obiceiu prin precipitare din soluțiile sărurilor de potasiu. Sărurile de sodiu sînt în general mai puțin solubile decît cele de potasiu.

Oxoniobați solubili (în apă). Dintre oxoniobații de potasiu solubili în apă, cei mai bine cunoscuți sînt acei cu raporturile $M^I_2O/Nb_2O_5 = 4:3$ și 7:6 cu formulele empirice respective $K_8Nb_6O_{19} \cdot nH_2O$ și $K_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot n\, H_2O$.

Dintre aceștia cel mai bine cunoscut este *hexaniobatul* $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16\, H_2O$, care se obține prin concentrarea în vid, sau pe acid sulfuric, a soluției rezultate prin dizolvarea în apă, a topiturii de pentaoxid de niobiu și carbonat (sau hidroxid) de potasiu. Acest compus se prezintă sub formă de cristale monoclinice (a = 12,08, b = 16,87, c = 18,37 Å, β = 95°,14) și este izomorf cu compusul respectiv de tantal. Este foarte solubil în apă, iar la aer devine eflorescent. Hexaniobatul 4:3, hidrolizează în soluție apoasă, dacă nu este un exces de hidroxid, primul stadiu al hidrolizei fiind formarea compusului 7:6. Pe bază de analize, spectre de absorbție, titrări conductometrice și măsurători de difuzie, s-a ajuns la concluzia că în soluție există echilibre reversibile, dependente de pH *(Jander, Ertel,* 1960*)*.:

$$(Nb_6O_{17},\ aq)^{8-} \overset{pH \simeq 13}{\rightleftharpoons} (HNb_6O_{19},\ aq)^{7-} \quad (1)$$

$$(HNb_6O_{19},\ aq)^{7-} \underset{pH \simeq 9}{\rightleftharpoons} [(Nb_6O_{18},\ aq)^{6-}]_n \quad (2)$$

Din valorile coeficienților de difuzie s-au dedus greutățile ionice respective, ceea ce a condus la n = 3. După alți autori *(Conrad, Land,* 1964*)* soluțiile alcaline conțin specii optic anizotrope, cu un grad de polimerizare de aproximativ 6, și că acestea constau din catene lineare de tetraedri NbO_4.

Pe baza acestor rezultate și a cercetărilor de raze X, se poate conclude că seriile de niobați 7:6 sînt de fapt săruri acide corespunzînd hexaniobaților normali 4:3 și că formula trebuie să fie $M_7H(Nb_6O_{19}) \cdot xH_2O$, ambele săruri conținînd anionul $(Nb_6O_{19})^{8-}$.

Hexaniobatul acid $K_7H(Nb_6O_{19})$. 13 H_2O poate fi preparat din hexaniobatul normal (care a fost cristalizat dintr-o soluție puternic bazică) fie prin recristalizare din apă, evaporînd soluția în vid, fie prin precipitare, din soluție cu alcool. Această sare cristalizează în sistemul ortorombic ($a = 16,27$, $b = 16,98$, $c = 12,01$ Å).

Hexaniobații de sodiu sînt mai puțin solubili în apă decît compușii respectivi de potasiu. Sarea normală $Na_8Nb_6O_{19} \cdot 15\ H_2O$ precipită prin adăugarea unei soluții de NaOH (8—10 *n*) la o soluție a sării de potasiu. Acest compus cristalizează în sistemul ortorombic ($a = 9,958 \pm 0,003$, $b = 12,007 \pm 0,004$ și $c = 12,566 \pm 0,004$ Å).

Din studiul de analiză termogravimetrică și termică diferențială, în atmosferă de azot, s-a stabilit că 14 molecule de apă sînt cedate la 60°—130° (efect endotermic), iar ultima moleculă la 130°—300°, urmată de un efect exotermic la 490°.

Hexaniobatul acid $Na_7HNb_6O_{19} \cdot 15\ H_2O$ se prepară fie prin topirea Nb_2O_5 (1 mol) cu Na_2CO_3 (4—6 mol) și recristalizarea din apă a produsului de reacție, după spălare cu apă rece (pentru îndepărtarea excesului de Na_2CO_3), fie prin adăugarea unui exces de NaOH, la o soluție apoasă concentrată și caldă de K_2NbOF_5. Cristalizează ortorombic ($a = 10,01$, $b = 12,13$, $c = 12,61$ Å).

Determinările termogravimetrice și de analiză termică diferențială au arătat că pînă la 125° sînt cedate 14 mol. H_2O (fără a se observa formarea unui hidrat intermediar), iar între 125° și 210° este îndepărtată ultima moleculă de apă. Prin încălzire la 1000° s-ar descompune în Na_2O (care poate fi extras cu apă și $NaNbO_3$ insolubil.

Niobați anhidri (oxizi micști). Spre deosebire de niobații descriși anterior, în care niobiul se află în anioni complecși, metaniobații alcalini, $MNbO_3$, cristalizează cu structura perovskitului și ca și mulți alți compuși, care au structura perovskitului sînt feroelectrici și în consecință prezintă un interes deosebit în domeniul produșilor ceramici dielectrici.

Aceasta a condus la un studiu detailat al echilibrelor de faze în sisteme binare anhidre $Nb_2O_5 - M^I_2CO_3$ (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs). La temperatura obișnuită, în timp ce $NaNbO_3$ este antiferoelectric, din contra $KNbO_3$ este feroelectric, cu punctul Curie la 415°C, iar constanta dielectrică de aproximativ 14 000 la această temperatură.

În cazul $LiNbO_3$, punctul Curie, feroelectric, variază între 1070 și 1190°C, în funcție de compoziție. Acest compus este folosit pentru modulatori electrooptici și ca material optic nelinear. Pentru proprietățile sale optice neliniare avantajoase, a dobîndit o însemnătate mare, în ultimii ani, compusul $Na_2O \cdot 4\ BaO \cdot 5\ Nb_2O_5$ [„$NaBa_2Nb_5O_{15}$"] în legătură cu stabilitatea sa mare față de raze — laser de mare intensitate.

Dintre oxizii dubli cu proprietăți feroelectrice face parte și metaniobatul de plumb, $PbNb_2O_6$.

În ultimii ani s-au preparat un număr mare de compuși, de tipul $A_2BB'O_6$, în care A = Ca, Sr, Ba; B = Nb; B' = Al, Ga, In, Sc, Y, Ln.

Există de asemenea o serie de oxizi micști nestoichiometri, în care starea de oxidare formală a metalului este < 5, sau care conțin un exces de metal bivalent, cu care sînt asociați. Astfel, de exemplu, sistemul de oxizi micști

ai niobiului şi stronţiului conţine o fază cubică nestoichiometrică, de tip perovskit, care prezintă proprietăţi asemănătoare cu a *bronzurilor* de wolfram, în ce priveşte conductivitatea electrică ridicată, variaţia compoziţiei şi culori caracteristice.

Limitele aproximative ale acestei faze sînt, $Sr_{0,7}NbO_3$ (a = 3,981 Å) pînă la $Sr_{0,95}NbO_3$ (a = 4,016 Å) culoarea variind de la albastru închis la roşu, odată cu creşterea conţinutului de stronţiu. La un conţinut mai mare de stronţiu, are loc o deformare tetragonală a celulei elementare, culoarea devenind iar albastră.

Fazele din seria Sr_xNbO_3 (x = 0,70—0,95) se folosesc ca electrozi de oxigen în pile de combustie.

Se cunosc *bronzuri* şi cu calciu şi bariu; conductivitatea electrică creşte în seria Ca < Sr < Ba.

Peroxo-compuşi. Se cunosc compuşi de tipul M_3NbO_8 (M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs) şi $MNbO_4 \cdot n\ H_2O_2 \cdot m\ H_2O$ sau $MNbO_5 \cdot nH_2O$ (M = Na, K) şi $MNb_2O_8 \cdot n\ H_2O_2 \cdot mH_2O$ (M = Mg, Ca, Sr). Peroxoniobaţii de tipul M_3NbO_8 se prepară prin tratarea soluţiilor bazice ale unor niobaţi solubili cu o soluţie de apă oxigenată (3% sau 30%) răcită. Spre deosebire de peroxoniobatul de potasiu, care precipită imediat, toţi ceilalţi compuşi se separă din soluţie după adăugare de alcool etilic sau acetonă,

Aceşti compuşi sînt relativ stabili în atmosferă uscată, totuşi în timp la unii din ei se observă o descompunere. Din punct de vedere termic, cei mai instabili sînt cei de amoniu şi de litiu. K_3NbO_8 este izomorf cu K_3TaO_8 şi K_3CrO_8. Se presupune că în aceşti compuşi, anionul NbO_8^{3-} ar avea o structură *quasi*-dodecaedrică (D_{2d}), ca şi K_3CrO_8.

Compuşii de forma $MNbO_4 \cdot n\ H_2O_2 \cdot m\ H_2O$ (M = Na, K; n = 1,3—1,5 şi m = 1,5—3,0) au fost obţinuţi prin acţiunea unei soluţii concentrate de H_2O_2 (30% asupra metaniobaţilor respectivi la 0° şi adăugare de alcool etilic. Pe baza determinărilor de greutate moleculară, a spectrelor Raman şi IR s-a dedus că ar trebui formulaţi ca $MNbO_5 \cdot 2H_2O$ sau $M[Nb(O_2)_2(OH)_2]$.

Prin tratarea metaniobaţilor $MNb_2O_6 \cdot nH_2O$ (M = Mg, Ca, Sr) cu apă oxigenată sau perhidrol (răcirea cu gheaţă) şi adăugare de alcool etilic, se obţin compuşii $MNb_2O_8 \cdot n\ H_2O_2 \cdot mH_2O$ (în care n = 1,2—1,9, iar m = 5,6—6,7).

Prin precipitarea soluţiilor apoase de $NaNbO_4$ sau Na_3NbO_8 cu acid sulfuric diluat, sau din reacţia între peroxoniobaţii solizi şi H_2SO_4 10% se obţine acidul peroxoniobic, $HNbO_4$.

Studiile de analiză termogravimetrică şi termică diferenţială au arătat că la 75° are loc un efect exoterm slab şi unul mai intens la 100°, iar la 300° se termină degajarea de oxigen.

14.2.5.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL ŞI TELURUL

În majoritatea dicalcogenurilor niobiului, metalul are o coordinare trigonal prismatică.

În calcogenurile mai bogate în metal, de exemplu Nb_2Se_3, Nb_3X_4 (X = S, Se, Te) şi $Nb_{1-x}\ S$, metalul are o coordinare octaedrică, însă deoarece este întrucîtva deplasat din centrele octaedrilor, rezultă catene metalice infi-

nite în zig-zag. Multe dintre calcogenurile niobiului sînt supraconductori, cu temperaturi de tranziție destul de ridicate.

Pentru reprezentarea diferitelor faze, se indică numărul de straturi (sau „*slab*"-uri după termenul englezesc, ce există în elementul structural care se repetă, fie printr-un număr și litera *s*, așezate înaintea formulei (de exemplu 2s-, 3 s-, -$Nb_{1+x}S_2$) sau printr-un număr și o majusculă, care reprezintă simetria celulei elementare (H = hexagonal, R = romboedric) de exemplu 2H—$Nb_{1+x}Se_2$, 3R —$Nb_{1+x}Se_2$ și 4 H—$Nb_{1+x}Se_2$.

Compușii cu sulful. În sistemul Niobiu-sulf există subsulfuri $Nb_{1+x}S$, monosulfuri $Nb_{1-x}S$, sulfuri $Nb_{1+x}S_2$ disulfură NbS_2 și trisulfura NbS_3. În afară de acestea se mai cunoaște triniobiutetrasulfura, Nb_3S_4, cu un domeniu de omogenitate foarte îngust.

O metodă generală de preparare din elemente foarte pure (Nb > > 99,8% și S, recristalizat din CS_2 și distilat în vid de mai multe ori) constă din încălzirea (la 700°—1100°C) timp îndelungat în tub de cuarț în care s-a făcut vid (10^{-3} Torr) a unui amestec de pulbere de niobiu și sulf, în cantități calculate și lăsînd să se răcească lent, produsul de reacție.

Prin trecerea unui curent de H_2S, peste niobiu, la temperatura între 550° și 1000°C, conținutul de sulf al sulfurilor formate crește cu temperatura, atingînd la 1000°C o valoare constantă, care corespunde compoziției $NbS_{1,6}$.

Între 1000° și 1300°C, compoziția rămîne neschimbată și independentă de durata de încălzire.

Sulfurile proaspăt preparate reacționează cu umiditatea din aer și degajă H_2S, însă stratul superficial de oxid sau hidroxid, care se formează, apără cristalul de acțiunea în continuare a apei. Preparatele bogate în sulf se aprind în aer, chiar la o încălzire moderată, pe cînd acele cu conținut mai mic de sulf, se aprind abia la temperaturi ridicate, în prezență de oxigen.

Prin încălzirea la 950°—1170°C, în curent de hidrogen, a preparatelor cu conținut mai mare de sulf, se obțin, în funcție de temperatură și durata reacției, compuși cu compoziția $NbS_{1,5}$ pînă la $NbS_{1,0}$.

Subsulfuri $Nb_{1+x}S$. S-a observat existența unei faze omogene, săracă în sulf și din cercetările roentgenografice rezultă că are un domeniu de omogenitate cuprins între $x = 0$ și 1. O subsulfură cu compoziția $Nb_{\sim 1,1}S$, preparată din elemente la t° > 850°C, are o structură tip NiAs (a = 3,33, c = = 6,39 Å, c/a = 1,919).

O altă subsulfură, indicată mai de mult (1966) ca Nb_2S, are după cum au arătat cercetările ulterioare (1968), compoziția $Nb_{21}S_8$. Aceasta a fost preparată prin încălzirea, timp de cîteva zile, la 300°—400°C, în vid (10^{-2} Torr) a unui amestec de pilitură de niobiu și sulf, iar produsul neomogen, astfel obținut, a fost presat în pastile, și calcinat 2—3 ore la 1200°—1400°, în vid înalt (10^{-6} Torr) și răcit lent.

Din cercetările roentgenografice pe monocristale (*Franzen*, 1968) s-a stabilit că toți atomii se află în straturi, la o distanță de 1,68 Å, unele de altele. Fiecare atom de sulf este înconjurat de 6 atomi de niobiu, într-o configurație trigonal prismatică ușor deformată și încă de un al 7-lea atom de Nb învecinat, astfel că numărul de coordinație este 7 (fig. 14.7).

Pentru un preparat cu compoziția S:Nb = 0,38, s-a găsit densitatea 7,8 ± ± 1g/cm³.

Monosulfuri $Nb_{1-x}S$. Această fază există în două modificații: una de temperatură joasă T—NbS și alta de temperatură ridicată H—NbS.

Modificația de temperatură joasă T—NbS se obține din elemente, în raportul Nb:S=1:1 sau 1:1,4, la 800° respectiv < 1000°C. Sub 800°C se obțin monosulfuri cu compoziția NbS pînă la $NbS_{1,18}$ denumite ca T—$Nb_{1-x}S$(x ∼ 0—0,15). Modificația de temperatură înaltă, H—NbS rezultă la încălzirea unor cantități echivalente de Nb și S la t > 1000°C.

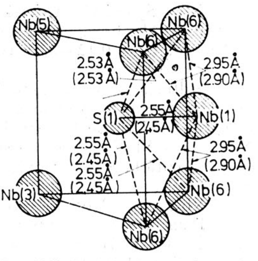


Fig. 14.7. Poliedru de coordinare (în jurul atomului de sulf) în $Nb_{21}S_8$.

Monocristale ale modificației de temperatură înaltă cu compoziția $Nb_{0,92}S$ au fost obținute prin reacții de transport chimic cu iod (T_2 = 1000°, T_1 = 900°).

Modificația de temperatură înaltă este ortorombică (a = 5,845, b = 3,334, c = 6,396 Å) și are o structură tip MnP, cu lanțuri infinite în zig-zag de atomi metalici. Sub 780° este stabilă modificația de temperatură joasă, hexagonală (a = 6,702, c = 6,405) cu compoziția $Nb_{11}S_{12}$, care are o structură înrudită cu NiAs (cu nouă atomi de Nb formînd *clustere* triunghiulare, iar ceilalți doi fiind izolați).

Sulfura Nb_3S_4 a fost preparată din elemente la 1100°—1300°C, iar monocristalele prin reacție de transport cu iod (T_2 = 1050°, T_1 = 900°C). Acest compus cristalizează hexagonal (ca și Nb_3Se_4 și Nb_3Te_4), avînd a = = 9,5806 și c = 3,3747. Structura este formată din octaedrii NbS_6 deformați, care alcătuiesc o rețea tridimensională. Fiecare octaedru are fețe comune cu alți doi octaedri și muchii comune cu alți patru. Atomii de niobiu sînt deplasați cu 0,306 Å din centrul octaedrului spre una din fețe, care are două muchii comune cu alți octaedri. În felul acesta se formează lanțuri, în zig-zag, de atomi de Nb, în direcția c. Distanțele Nb—Nb în lanțuri sînt comparabile cu acelea din niobiul metalic. În domeniul de temperatură 100—370°K, paramagnetismul substanței este aproape independent de temperatură.

Disulfuri $Nb_{1+x}S_2$. Prin încălzirea elementelor la 700° pînă la 1150°C, timp de 400 ore se obțin preparate cu compoziția $Nb_{\leqslant 1,66}S_2$. Dacă se încălzesc la 800°—1150°C elementele în raportul S:Nb ⩾ 1,5:1 se obține $Nb_{1,33}S_2$ (Nb_2S_3). Preparate cu compoziția $Nb_{1,12}$— $Nb_{1,25}S_2$ se obțin prin încălzirea elementelor la 1100°C.

Descompunerea sulfurilor superioare, prin distilarea sulfului în vid înalt, la 1070°C, conduc la $Nb_{1,15}S_2$.

Cristale negre cu compoziția 3s-$Nb_{1,12}S_2$ se obțin prin încălzirea NbS_2 la 1000°C și răcirea bruscă cu apă a produsului de reacție, cînd sulful sublimă în partea rece a tubului de reacție.

$Nb_{1+x}S_2$ există în două forme diferite și anume: $2s-Nb_{1+x}S_2$ ($x = 0,30-0,43$), hexagonală de acelaş tip cu $2s$-NbS_2, stabilă peste 1000°C și $3s$-$Nb_{1+x}S_2$ ($x = 0,12-0,5$), romboedrică, de acelaş tip cu $3s-NbS_2$, care se obține la 800°.

Sulfurile cu compoziția $NbS_{1,20}$ pînă la $NbS_{1,75}$ sînt pulberi de culoare neagră, în timp ce pentru acelea cu compoziția $\sim NbS_{1,75}$ pînă la $\sim NbS_{1,90}$ culoarea variază de la cenușiu albastră la cenușiu.

$Nb_{1,14}S_2 (= Nb_4S_7)$, care se obține din reacția între $NbCl_5$ și H_2S la cald, dacă este încălzită la 300°C în oxigen, este oxidată complect cu formarea de Nb_2O_5, SO_2 și sulf.

$Nb_{1,25}S_2 (=NbS_{1,6})$ este stabilă în oxigen pînă la 300°C.

Disulfura NbS_2 se prepară prin încălzirea timp de 2 ore la 350°—400°C, în vid (510^{-3} Torr) și apoi recoacerea la 750°C (timp de 15 ore) a unui amestec de pulbere de niobiu (0,02—0,08 mm mărime a particulelor) și pulbere (mai mare) de sulf foarte pur.

Acest compus există în două forme: una hexagonală, forma H sau $2s$-NbS_2 stabilă între 850° și 1050°C (care se obține din S și Nb în raport > 2) albastră deschis, izostructurală cu MoS_2 hexagonală și alta romboedrică, $3s$-NbS_2, stabilă sub 800°C (se obține din S și Nb, în raportul S:Nb ⩾ 2,1, la 700—780°C) negricioasă, izostructurală, cu MoS_2 romboedrică.

Ambele modificații au rețele stratificate, în care șase atomi de sulf sînt coordinați, în jurul unui atom de niobiu, într-o aranjare trigonală prismatică.

Momentul magnetic este $\mu_{ef} = 0,57$ M.B., ceea ce a dus la concluzia că niobiul are starea de oxidare IV. Paramagnetismul slab este determinat probabil de interacția electrostatică între electronii ionilor de Nb vecini, care duce la legătura Nb—Nb, cu orientarea antiparalelă a spinilor.

Sub aproximativ 6°K, disulfura prezintă supraconductibilitate.

În ultimul timp s-a dat o atenție deosebită compușilor, care provin de la NbS_2 prin inserția altor atomi metalici, între straturile dicalcogenurii. Astfel, prin încălzirea, la 800° în vid, timp de mai multe zile a disulfurii $2s$-NbS_2 cu cupru, în tub de cuarț și răcire lentă se obține Cu_xNbS_2($x = 0,6-0,8$), în care niobiul este coordinat trigonal-prismatic, iar cuprul tetraedric.

Trisulfura de niobiu, NbS_3. La prepararea din elemente se obțin produși cu compoziția $NbS_{2,6}$, impurificați, foarte probabil, cu sulfuri inferioare. Prin acțiunea vaporilor de sulf asupra niobiului (în raportul S:Nb ⩾ 1,9:1) la aproximativ 600°C sublimă cristale aciculare de compoziție $NbS_{2,6}$. S-a obținut sub forma unei mase moi, cu proprietăți lubrefiante, care constă din cristale mici. Acest compus cristalizează monoclinic și este isostructural cu TiS_3 și ZrS_3. Este un semiconductor diamagnetic, ceea ce indică că atomii metalici formează perechi.

Sulfohalogenuri de niobiu, NbS_2X_2(X = Cl, Br, I). Acești compuși se obțin prin reacții de transport chimic din pulbere de niobiu, sulf și halogen sau din niobiu și S_2Cl_2, temperaturile variind de la caz la caz (de la 500° la 480°, în cazul clorurii și bromurii, iar în cazul iodurii de la 400° la 325°).

Sulfohalogenurile sînt stabile la aer. Prin încălzire în vid (10^{-4} Torr) la 100—400°C se descompun complect. Prin spectroscopie de masă s-a stabilit,

că la descompunerea termică a NbS_2X_2 (X = Cl, Br) se formează în fază gazoasă $NbSX_3$:

$$3NbS_2Cl_2 \longrightarrow NbS_2 + S_2(g) + 2NbSCl_3(g)$$

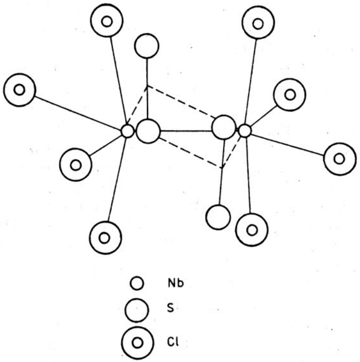


Fig. 14.8. Structura moleculei NbS_2Cl_2.

Sulfohalogenurile sînt diamagnetice. Sulfoclorura de niobiu cristalizează în sistemul monoclinic; are o rețea stratificată, care poate fi comparată cu structura triclorurii de aluminiu sau de molibden (înlocuind un atom de clor cu o grupă S_2), (fig. 14.8). Distanțele Nb—Nb de 2,89 Å, indică ca și în cazul majorității combinațiilor de Nb^{IV} că atomii de niobiu sînt legați prin legături metal-metal. Fiecare atom de niobiu are coordinat patru atomi de clor. Sulfobromura are aceiași structură ca și sulfoclorura; din determinările roentgenografice nu s-a putut stabili precis structura sulfoiodurii.

Compușii cu seleniul. Sistemul Nb—Se este complicat și cuprinde o serie de faze cristaline diferite, destul de greu reproductibile experimental, ceea ce explică rezultatele aparent contradictorii ale diferitelor colective de cercetare. Adeseori concordanța nu poate fi observată, din cauza modului diferit de prezentare a fazelor.

Relativ recent (1966) *Selte, Bjerkelund* și *Kjekshus* au studiat din nou fazele intermediare formate în acest sistem, revizuind, totodată în mod critic, lucrările apărute pînă la sfîrșitul anului 1965 și au stabilit că există următoarele patru faze intermediare: Nb_5Se_4, Nb_3Se_4, $Nb_{1+x}Se_2$ și $NbSe_4$. La acestea se mai adaugă Nb_2Se și Nb_2Se_3, în urma cercetărilor efectuate între 1967—1969. (*Franzen* și colaboratori, respectiv *Jellinek* și colaboratori). Aceste seleniuri au fost preparate, în general, prin încălzirea, în tub de cuarț (în care s-a făcut vid), timp de cîteva zile (pînă la o săptămînă), la temperatură între 500° și 1000° (în unele cazuri pînă la 1350°) a unor cantități cîntărite din componentele foarte pure și răcind apoi brusc (în apă cu gheață) sau lent produsele de reacție.

Pentru obținerea de monocristale s-au folosit reacții de transport chimic, încălzind, timp de mai multe zile (T_2 = 900°—1000°, T_1 = 600°—900°) produsele brute policristaline, împreună cu o cantitate mică de iod, într-un tub de cuarț în care s-a făcut vid.

Aceste seleniuri care au o rețea stratificată, cristalizează sub formă de plăcuțe, celelalte (Nb_2Se_3 și $NbSe_4$) cristalizează sub formă aciculară sau de prisme alungite.

O dificultate specială se întîlnește la prepararea, la temperatură ridicată, a fazelor bogate în niobiu, datorită reacției secundare dintre metal și SiO_2

(încălzirea avînd loc în tub de cuarț). Din această cauză, unii produși, preparați la temperatură ridicată, (Nb_5Se_4) sînt contaminați cu siliciură (Nb_5Si_3) și oxid (NbO).

Subseleniura, Nb_2Se, preparată la 1515°, cristalizează monoclinic și are o structură complicată; patru atomi de niobiu, independenți unul de altul, au o coordinare cubică deformată, iar alți atomi se află în plus aproape de fețele cubului. În poliedrii de coordinație a celor doi atomi de Se, independenți unul de altul, fiecare atom de Se este legat cu 6 atomi de Nb.

Faza Nb_5Se_4, se obține foarte greu, din cauza reacțiilor secundare dintre niobiu și bioxid de siliciu (V. mai sus) și amestecată cu Nb_3Se_4 și Nb (atunci cînd se folosește pulbere de niobiu, care nu conține hidrogen). Celula elementară este tetragonală ($a = 9{,}871$ Å, $c = 3{,}4529$ Å, $c/a = 0{,}3498$). Cea mai scurtă distanță Nb—Nb, (în Nb_5Se_4) este de 2,80 Å, ceea ce indică o oarecare legătură metal-metal. Probabil că Nb_5Se_4 este isostructurală cu Ti_5Te_4.

Această fază este paramagnetică (independent de temperatură).

Faza Nb_3Se_4, se obține în preparatele care conțin 50—60,8% atomice Se. Prin reacții de transport chimice se obțin monocristale, cu compoziția $NbSe_{1,11}$. Faza Nb_3Se_4 cristalizează hexagonal ($a = 10{,}012$ Å, $c = 3{,}4707$ Å, $c/a = 0{,}3467$) și are aceiași structură ca și Nb_3Te_4. Rețeaua este formată din octaedri $NbSe_6$ deformați, care sînt legați prin colțuri comune, atomii de Nb nefiind chiar în centrul octaedrilor de Se. Unii dintre atomii de Se sînt înconjurați de 6 atomi de Nb, într-o configurație trigonal-prismatică, iar alții de patru atomi de Nb, în vîrfurile unei bipiramide trigonale deformate, care are o poziție liberă. Și această fază este paramagnetică, susceptibilitatea magnetică fiind independentă de temperatură.

Nb_2Se_3, se obține sub formă de cristale aciculare, monoclinice, prin încălzirea la 1000°, a unui amestec stoichiometric de Nb și Se și răcire bruscă la temperatura camerii. În ce privește structura acestui compus, atomii de Se formează o aranjare compactă, iar cei de Nb se află în golurile octaedrice; structura este deformată prin formarea de catene Nb—Nb, în zig-zag.

Fazele $Nb_{1+x}Se_2$, există în trei modificații cristaline 2H-(2*s*), 3 R- (3*s*) și 4H- (4*s*) - $Nb_{1+x}Se_2$, cu rețele stratificate caracteristice, înrudite de aproape. Din cauza asemănărilor structurale se obțin greu preparate reproductibile: de obicei rezultă amestecuri de 2 sau 3 modificații.

Preparate cu compoziția $NbSe_2$ se obțin prin încălzirea pînă la 600° în tub de cuarț, în vid (10^{-3} Torr) a Nb (99,9%) și Se (99,9998%) în cantități stoichiometrice.

Dintr-un amestec de 2H-$NbSe_2$ și 4H-$NbSe_2$, care rezultă la 800°, se separă la răcire 2 H-$NbSe_2$; la 950° se obține 3R -$NbSe_2$. Faza 2H-$Nb_{1+x}Se_2$ pură se obține numai cu $x = 0—0{,}05$. Fazele 3R-$Nb_{1+x}Se_2$ și 4H-$Nb_{1+x}Se_2$ se obțin numai cu $x \geqslant 0{,}05$; compoziția fazei 3R-$Nb_{1+x}Se_2$ este $Nb_{\sim 1,11}Se_2$. Preparatele 4 H—$Nb_{1+x}Se_2$ cele mai pure se obțin cu $x = 0{,}05$.

Elementul principal structural al diseleniurii de niobiu și a derivaților nestoichiometrici, este un strat triplu de atomi („*slab*"). Aceste straturi de SeNbSe sau după termenul englezesc „*slab*" sînt formate din două straturi de anioni împachetați compact, între care sînt menținuți cationii metalici. Fiecare atom metalic are, în general, șase vecini nemetalici apropiați, aranjați fie octaedric fie trigonal-prismatic. Între straturile adiacente de atomi neme-

talici există numai legături slabe de tip *Van der Waals*. Aceste „*slab*"-uri sau straturi SeNbSe pot fi suprapuse în diferite moduri, conducînd astfel la faze strîns întrudite cu diagrame de raze X diferite.

Pentru probele încălzite la 800° și răcite lent, fazele $Nb_{1+x}Se_2$ au un domeniu de omogenitate de la 66,67 la 60,8% atomice Se ($Nb_{1,00}Se_2 - Nb_{1,29}Se_2$). Determinările de densitate au arătat că, așa cum indică formula, schimbarea compoziției are loc prin adăugarea de atomi de Nb, la $NbSe_2$ stoichiometrică; rețeaua acesteia lărgindu-se ușor pentru a putea caza atomii de niobiu. În timp ce în $NbSe_2$, atomii de Nb sînt hexacoordinați trigonal prismatic, în fazele $Nb_{1+x}Se_2$, poziția atomilor inițiali de Nb, rămîne neschimbată, iar cei adăugați în plus sînt coordinați octaedric, ocupînd o parte din locurile goale, între straturile de $NbSe_2$.

Faza $Nb_{1+x}Se_2$ la compoziția $Nb_{1,00}Se_2$ este paramagnetică, *legea Curie-Weiss* fiind aproape satisfăcută deasupra temperaturii obișnuite a camerii. Sub 200°K se observă o trecere într-o stare antiferomagnetică; pe măsură ce crește conținutul de Nb, susceptibilitatea fazei $Nb_{1+x}Se$ scade și devine treptat independentă de temperatură.

Pe baza proprietăților magnetice și electrice diseleniura ($Nb_{1,00}Se_2$) este un conductor de tip *n*; prin adăugarea de atomi ce niobiu ($Nb_{1+x}Se_2$), benzile de conducție se completează treptat și totodată are loc o delocalizare a electronilor impari. Fazele 2H-$Nb_{1+x}Se_2$ și 4H-$Nb_{1+x}Se_2$ prezintă supraconductibilitate la 6—7°K.

Faza $NbSe_4$. În domeniul 66,7—100% atomice. Se s-a observat existența a trei faze intermediare cu compoziția aproximativă $NbSe_4$. Pe baza analogiei dimensiunilor reticulare și a simetriei cristaline cu proprietățile respective ale $NbTe_4$, două dintre aceste faze au fost denumite ca α— și β—$NbSe_4$. A treia fază (γ—$NbSe_4$) nu a fost încă caracterizată.

Compuși cu telur. În sistemul Nb—Te s-au observat patru faze: Nb_5Te_4, $Nb_3\ Te_4$, $Nb\ Te_2$ și $Nb\ Te_4$, deci spre deosebire de sistemele Nb—S și Nb—Se lipsesc fazele nestoichiometrice cu mai multe modificații.

Aceste telururi se prepară, în general, prin încălzirea între 400° și 1350°, în tub de cuarț în care s-a făcut vid, a unor contități cîntărite de Nb (99,98%) și Te (99,999%) și răcind apoi brusc sau lent produsele de reacție. Sub formă de monocristale se obțin din reacții de transport chimic (în prezență de iod).

Telururile cu rețea stratificată se obțin în cazul monocristalelor, sub formă de plăcuțe subțiri, în timp ce cristalele fără rețea stratificată se obțin sub formă de ace sau prisme pătratice.

Faza Nb_5Te_4. Studiile au arătat că la un conținut de niobiu de aproximativ 50% atomi se obțin amestecuri de Nb_5Te_4, Nb_3Te_4, NbO și Nb_5Si_3 (din cauza reacției secundare cu SiO_2). Dacă reacția cu cuarțul este evitată, prin întrebuințarea niobiului fără hidrogen, atunci se obține un amestec de Nb_5Te_4 și Nb_3Te_4 cu Nb.

Faza Nb_5Te_4 ($NbTe_{0,80}$) este izostructurală cu Nb_5Se_4 (de acelaș tip cu Ti_5Te_4)-Ca și în cazul fazei Nb_5Se_4, nu s-au putut obține monocristale, dar toate liniile de difracție de raze X, pe pulberi ale acestei faze, indică o celulă tetragonală (a = 10,231 Å, c = 3,7194 Å, c/a = 0,3635). Dimensiunile rețelii fazelor preparate din amestecuri de diferite compoziții s-au dovedit a fi apro-

ximativ constante, ceea ce a indicat că această fază are un domeniu de omogenitate îngust.

Această fază prezintă un paramagnetism slab aproape independent de temperatură (—183 și 452°C); ținînd seama de faptul că structura cristalină este de tipul Ti_5Te_4, ar fi de așteptat ca să aibă o legătură de tip metalic și în consecință paramagnetismul observat trebuie atribuit electronilor de conducție.

Faza Nb_3Te_4 se prepară, după metoda generală (indicată mai înainte), sub formă de cristale aciculare cu secțiune transversală hexagonală. Este isostructurală cu Nb_3Se_4, celula elementară hexagonală avînd parametrii $a = 10,671$ Å, $c = 3,6468$ Å, $c : a = 0,3418$. Această fază are un domeniu de omogenitate îngust și prezintă un paramagnetism slab, aproape independent de temperatură.

Faza $NbTe_2$, se obține atît în stare policristalină cît și de monocristale (din $NbTe_2$ policristalină, prin încălzire cu iod), sub formă de plăcuțe hexagonale negre strălucitoare.

În contrast cu $NbSe_2$, această telurură pare să fie un compus stoichiometric cu un domeniu de omogenitate foarte îngust (între $Nb_{1,06}Te_2$ și $Nb_{1,00}Te_2$). Această compoziție aproape stroichiometrică este confirmată și de aspectul curbei care reprezintă dependența de compoziție a volumului specific. În ce privește structura sa cristalină există o oarecare incertitudine; astfel, după unii cercetători ar avea o rețea stratificată romboedrică, înrudită cu $CdCl_2$, iar după alții o structură monoclinică (1 M—$NbTe_2$) identică cu aceea a fazei 1 M—$TaTe_2$, cu parametrii celulei $a = 19,39$, $b = 3,642$, $c = 9,375$, $\beta = 134°, 35'$.

Faza $NbTe_2$ prezintă un slab paramagnetism, aproape independent de temperatură. Pe baza proprietăților electrice, această telurură aparține conductorilor de tip metalic.

Faza $NbTe_4$, se găsește în preparatele cu mai mult de 66,7% atomice Te. Parametrii rețelii acestei faze, care cristalizează în sisteml tetragonal, sînt $a' = 6,499$ și $c' = 6,837$ Å. Fotografiile pe monocristale arată că aceasta este, probabil, o subcelulă, structura completă implicînd o dublare a axei a și o triplare a axei c ($a = 2a'$, $c = 3c'$), celula completă avînd parametrii: $a = 12,998$ Å și $c = 20,511$ Å. În celula elementară fiecare atom de niobiu este înconjurat de 8 atomi de telur, într-o configurație de antiprismă pătratică ușor deformată. Fiecare atom de telur este coordinat cu 2 atomi de niobiu și 11 atomi de telur, dintre care 5 formează un pentagon, iar 6 o prismă trigonală. Faza $NbTe_4$ este diamagnetică. Din determinările magnetice rezultă că atomii de Nb nu conțin electroni d impari și că legătura poate fi considerată de tip covalent.

Dacă un preparat obținut la presiunea de 1 atm este supus la presiuni de 5000—10000 atm și totodată încălzit la 450—575° și apoi, timp de 1/2 oră supus unei presiuni de $7 \cdot 10^4$—$1,5 \cdot 10^6$ atm, se obține o modificație metastabilă a $NbTe_4$. Transformarea este reproductibilă și reversibilă. Prin calcinare la 400—500° se obține din nou forma inițială. Modificația de presiune ridicată este stabilă la temperatura obișnuită și presiunea normală.

14.2.5.4. COMPUŞI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL ŞI ANTIMONIUL

Compuşii cu azotul. Primul stadiu al interacţiei dintre azot în stare de gaz şi niobiu metalic îl reprezintă formarea endotermă a unei soluţii solide interstiţiale de azot (sub formă de atomi) în reţeaua cubică centrată a niobiului. Pe măsură ce cantitatea de azot, absorbită de către metal, creşte, are loc formarea unor faze de azoturi cristaline. La temperaturi ridicate se poate dizolva mai mult decît 10% atomice N_2 fără ca să se observe formarea unei faze noi, reţeaua metalului lărgindu-se datorită intrării atomilor de azot; la temperatura camerii solubilitatea este foarte mică. Această includere, chiar a unei cantităţi mici de azot în niobiu, produce totuşi o creştere pronunţată a durităţii metalului şi prin urmare prezintă o mare importanţă în legătură cu proprietăţile mecanice ale niobiului.

În majoritatea cazurilor azoturile de niobiu au fost preparate prin încălzirea metalului, sub formă de pulbere sau panglică, sau a hidrurii de niobiu în atmosferă de azot sau amoniac uscat, la temperaturi între 800° şi 1500°. Au mai fost obţinute deasemenea din reacţia dintre azot şi amestecuri de oxizi şi negru de fum la aproximativ 1250°, precum şi dintre vaporii de pentaclorură şi un amestec de hidrogen şi azot, în prezenţa unui filament metalic incandescent.

Fazele formate la concentraţii mari de azot, pînă la o compoziţie a $Nb/N \simeq 1$, au fost studiate de *Brauer* şi colaboratorii, *Schönberg, Elliott* şi *Komjathy, Terao, Guard* şi colaboratori, prin analiza roentgenografică, metalografică şi chimică şi difracţie de electroni a produşilor obţinuţi din reacţia între pulbere sau hidrură de niobiu şi azot sau amoniac la temperaturi între 800°—1500°. În vederea sintezei, nacelele de alumină, care conţineau pulbere de niobiu sau de hidrură de Nb, erau introduse într-un tub orizontal, din *masă pytagora*, încălzit electric. Tubul de reacţie era înconjurat de un alt tub ceva mai larg, prin care se trecea un curent de azot sau argon foarte pur. Prin acest procedeu se prevenea orice difuzie de aer în tubul de reacţie. În alte cazuri s-a folosit un tub, deschis la ambele capete şi un curent continuu de azot. Azotul şi argonul au fost purificate cu grijă, trecîndu-le peste cupru (fin divizat) încălzit, gel de silice şi P_2O_5, în vederea îndepărtării oxigenului şi a umidităţii. În cazul argonului, pentru îndepărtarea azotului, se trece gazul peste magneziu şi titan.

În sistemul Nb—N s-au găsit şase *faze*: α, β, γ, δ, δ', ε.

Pe măsură ce conţinutul de azot al sistemului creşte dincolo de limita de solubilitate a soluţiei solide interstiţiale cubice centrate (*faza* α) cu un domeniu de omogenitate foarte îngust, apare o a doua fază, congruentă (β) cu compoziţia aproximativă $Nb_2N(NbN_{0,5})$. Aceasta este o fază hexagonală de tip interstiţial Hägg, care — la temperaturi între 1200° şi 1400° — se extinde între compoziţiile $NbN_{0,40}$ şi $NbN_{0,50}$. Absorbţia de azot, în continuare, conduce la formarea unei alte faze intermediare nestoichiometrică γ, cu un domeniu de omogenitate foarte îngust, de la $NbN_{0,75}$ la $NbN_{0,79}$ şi numai o mică variaţie a constantei *c*, de la 4,310 Å la 4,335 Å. Faza are o compoziţie aproximativă $NbN_{0,75}$ sau Nb_4N_3 şi o reţea cristalină, care poate

deriva din rețeaua tip NaCl a fazei δ, prin îndepărtarea unei pătrimi din atomii de azot. Această deficiență în azot duce la o distorsiune a rețelii cubice la simetrie tetragonală, cu raportul $c/a = 0{,}97$.

Faza δ, cu o rețea cubică cu fețe centrate, tip NaCl, are un domeniu de omogenitate, care se extinde de la $NbN_{0,88}$ la $NbN_{0,98}$, compoziția exactă depinzînd de presiunea azotului. Parametrul rețelii (*a*) variază de la 4,382 Å (pentru $NbN_{0,88}$) la 4,392 Å (pentru $NbN_{0,98}$). Faza δ este paramagnetică și conduce metalic curentul electric. Această fază δ pare să fie stabilă numai deasupra temperaturii de aproximativ 1230°. La temperaturi ceva mai joase se transformă într-o fază instabilă, δ′, care la presiuni ceva mai scăzute (în vid) pierde azot și trece în *faza* γ, în timp ce la presiunea atmosferică sau deasupra se transformă într-o altă *fază* ε.

Faza δ′ pare să fie instabilă la orice temperatură, rezultînd numai în timpul formării sau transformării altor azoturi stabile și dispare după aceea. Deși, nu s-au putut determina exact limitele sale de fază, este aproape sigur că are o compoziție apropiată de NbN.

Faza ε există numai la temperatură sub 1370°, în domeniul de compoziție $NbN_{1,000}-NbN_{1,018}$ (la 1200°—1280° și la 1 atm N_2). Deasupra temperaturii de 1370° pierde azot și se transformă în *faza* δ ($\varepsilon \rightleftharpoons \delta + N_2$).

Fazele δ′ și ε, cu o compoziție apropiată de NbN, au o structură hexagonală. Rețelele lor au o aranjare identică a atomilor de azot într-o celulă inițială hexagonală, dar se deosebesc printr-o secvență diferită a straturilor de atomi de niobiu în direcția *c*: astfel δ′ are secvența *ABAB* (*tip anti-* Ni As), în timp ce ε are secvența *AABBAABB*.

În cazul *fazei* ε, raportul N/Nb > 1, arată că această fază prezintă defect de rețea, cu vacanțe de niobiu.

Culoarea acestor faze variază cu conținutul de azot. Azoturile, preparate la 1450°C, cu compoziția $NbN_{0,89}-NbN_{0,94}$ sînt cenușii cu luciu gălbui; acelea cu un conținut mai mic de azot pînă la compoziția $NbN_{0,05}$ sînt cenușii.

Prin încălzire, la temperatură ridicată, în aer sau oxigen, atît Nb_2N cît și NbN(δ) se oxidează la Nb_2O_5. Nu numai NbN ci toate azoturile, preparate la 1300° și la 1450°, cu orice compoziție, sînt rezistente la acțiunea acizilor minerali.

Oxoazoturi de niobiu. Din reacția între amoniac gazos și pentaoxid de niobiu, la temperaturi între 750° și 800°, se obțin două faze ternare, una cubică, asemănătoare cu δ—(NbN) (cu compoziția $Nb_{0,69}N_{0,75}O_{0,25}-Nb_{0,76}N_{0,82}O_{0,19}$) de culoarea alcinei și alta hexagonală, asemănătoare cu faza ε (NbN),) cu compoziția $Nb_{0,82}N_{0,81}O_{0,19}$) de culoare cenușie-neagră. Ambele faze ternare se descompun deasupra temperaturii de 900°.

Compușii cu fosfor (fosfuri). În sistemul Nb-P se cunosc următoarele fosfuri: Nb_3P, Nb_7P_3, NbP și NbP_2, care se obțin din niobiu și fosfor roșu, la temperatură ridicată, în vid.

Fosfura Nb_3P, se obține prin topirea, la temperaturi deasupra 1100° în vid, în fiole de cuarț închise, a unui amestec de pulbere de niobiu și fosfor roșu, în cantități stoichiometrice (Rundqvist, 1966). Din determinările roentgenografice s-a stabilit că acest compus are o rețea tetragonală centrată, tip Ti_3P ($a = 10{,}1282 \pm 0{,}0004$ Å și $c = 5{,}0891 \pm 0{,}003$ Å). Cele mai scurte

distanțe interatomice sînt: Nb ⟷ Nb = 2,635 Å, Nb ⟷ P = 2,534 Å, P ⟷ P = 3,810 Å.

Fosfura Nb_7P_4, a fost preparată prin topirea, în arc electric, a unui amestec de NbP și Nb luate în raport stoichiometric. Se prezintă sub formă de ace monocline. Structura, dedusă roentgenografic poate fi considerată ca o rețea formată de prisme Nb_6P, înlănțuite laolaltă și atomi de Nb suplimentari în spațiile intermediare (*Rundqvist*, 1966).

Monofosfura de niobiu NbP, se obține prin încălzirea pulberii de niobiu cu fosfor (în raport stoichiometric), sau din reacția dintre pulberea de niobiu și Ca_3P_2 la 1200° și tratare ulterioară cu o soluție apoasă de HCl. Sub formă de monocristale se obține prin reacția de transport chimic, (Nb: P: I = = 1,0: 2,0: 0,18) în fiole de cuarț la temperatură de la 1000° la 800°

Din determinări de raze X rezultă că NbP este tetragonală cu o structură NbAs.

Deosebirea dintre β—Nb P(Nb $P_{1,00}$) și α—Nb P(Nb $P_{0,95}$), presupusă de *Schönberg*, 1954), se pare că este de prisos, deoarece fosfurile care conțin mai puțin de 50% atomice P și care corespund la αNb P au o structură NbP (tip NbAs), parțial dezordonată. Trecerea de la Nb $P_{1,00}$ la Nb $P_{0,81}$ este continuă, avînd loc o ușoară creștere a lui *c*, de la 11,378 Å (Nb $P_{1,00}$) la 11 · 404Å ($NbP_{0,81}$), această ultimă compoziție fiind aproximativ limita de omogenitate a monofosfurii (*Boller* și *Parthé*, 1963). La 1730°, în curent de argon, cedează fosfor. Monofosfura este destul de stabilă chimic, doar cu HNO_3 *conc.* sau un amestec de H_2SO_4 *conc.* și HNO_3 *conc.* reacționează energic.

Difosfura NbP_2, a fost preparată de Biltz și colaboratori (1942) prin încălzirea la 650°—750°, a pulberii de niobiu și fosfor roșu (în raport de 1: 3), în tub de cuarț închis în care s-a făcut vid, excesul de fosfor fiind eliminat, în vid înalt, la 450°. Din determinările de raze X pe pulberi și monocristale (*Rundqvist*, 1966) rezultă că are o rețea monoclină de tip NbAs. Acest compus este puțin stabil și la 650° în vid înalt trece în Nb P. Din punct de vedere chimic se comportă la fel ca și Nb P.

Compușii cu arsenul. Analiza fazelor și studiul de raze *X* au arătat că în sistemul Nb—As există sigur compușii Nb As și Nb As_2, iar posibil Nb_3As.

Această fază bogată în metal, ar rezulta prin încălzirea, la temperaturi între 500° și 1000°, timp îndelungat (cîteva luni) a niobiului cu arsen, în tub de cuarț, în vid. Este instabilă sub 1000°. După *Nowotny* și colaboratori (1966) are o structură de tip Ti_3 P.

Faza Nb As, a fost obținută de mai mulți cercetători prin încălzirea unor cantități cîntărite ale componentelor, în tuburi de cuarț închise, după ce s-a făcut vid. Temperaturile au variat de la 700° la 1350°, iar durata de încălzire de la 2 zile la 4 luni; în unele cazuri răcirea s-a făcut brusc în apă cu gheață.

Sub formă de monocristale s-a obținut din Nb As_2, prin reacții de transport chimic.

Monoarseniura cristalizează tetragonal (a = 3,4517 Å, c = 11,680 Å c/a = 3,3838).

Determinările de conductivitate electrică, pe monocristale, au arătat că monoarseniura este un conducător de tip *p*.

NbAs este stabilă la aer, însă prin încălzire în curent de oxigen rezultă Nb_2O_5 şi As_4O_6 în stare gazoasă. Nu este atacată nici la fierbere de apă, HCl $2n$ sau concentrat, H_2SO_4—2n sau MOH 2n. Apa regală o transformă în Nb_2O_5.

Diarseniura de niobiu, $NbAs_2$, a putut fi preparată prin încălzirea la 1000°, în tub de cuarţ, în vid, a niobiului cu arsen timp de 2 zile, după care a urmat o recoacere la 720° (timp de 14 zile) şi final răcire bruscă în apă cu gheaţă.

Formarea diarseniurii poate fi accelerată de iod, cînd prin reacţie de transport chimic rezultă monocristale monocline, cu luciu metalic. În structura acesteia fiecare atom de niobiu este înconjurat de şase atomi de arsen, în vîrfurile unei prisme trigonale şi de alţi doi atomi de arsen şi unul de niobiu în exteriorul feţelor rectangulare ale prismei. În ce priveşte atomii de arsen s-a observat două feluri de coordinări. Într-un caz atomii de arsen (As_I) sînt înconjuraţi de 5 atomi de niobiu vecini apropiaţi, într-o configuraţie de piramidă pătratică distorsionată şi de un atom de As foarte învecinat, localizat dincolo de baza piramidei. În celălalt caz atomii de arsen (As_{II}) sînt coordinaţi cu alţi trei atomi de As_{II} şi trei atomi de niobiu. Această aranjare a atomilor de As_{II} conduce la distanţe As_{II}—As_{II}, alternativ mai lungi şi mai scurte, ceeace indică prezenţa în diarseniură a unor legături As—As.

Monocristalele de $NbAs_2$ prezintă o conductivitate metalică de tip *n*.

Din determinările de susceptibilitate rezultă că în atomii de niobiu nu există electroni *d* impari, ceeace sugerează prezenţa unei legături de tip covalent (ca şi în monoarseniură).

Din punct de vedere chimic, diarseniura se comportă întocmai ca şi monoarseniura.

Compuşii cu antimoniu. Pe baza determinărilor microstructurale, de analiză termică şi roentgenografică, ca şi a măsurătorilor de duritate s-a stabilit diagrama de echilibru în sistemul Nb—Sb. Componentele sînt complect miscibile în fază lichidă. La $t > 800°$, solubilitatea antimoniului în niobiu este de ~ 4% atomice şi creşte la 1750° pînă la ~ 20% atomice. Fazele intermediare Nb_3Sb, Nb_3Sb_2, NbSb şi Nb_4Sb_5 se formează în reacţii peritectice la 1750°, 1140°, 1020° şi 760°.

După mulţi cercetători, pe baza studiilor de raze X şi a densităţii, ar exista însă următoarele trei faze intermediare: Nb_3Sb, Nb_5Sb_4 şi $NbSb_2$.

În general, aceste antimoniuri se obţin din amestecurile componentelor cîntărite, prin încălzire, în tub de cuarţ închis, în care s-a făcut vid; în unele cazuri răcirea se face brusc în apă cu gheaţă.

Se mai pot obţine din componente, prin reacţii de transport chimic (în prezenţă de iod), iar Nb_3Sb şi Nb_5Sb_4 şi prin descompunerea termică a diantimoniurii.

Nb_3Sb cristalizează cubic, cu o structură de tip β—W (a = 5,2643 Å). Fiecare atom de niobiu are doi atomi de Nb care ca vecinii cei mai apropiaţi (la distanţa 2,632 Å) şi este înconjurat de 8 atomi de Nb mai depărtaţi (3,224 Å); afară de asta este înconjurat tetraedric de 4 atomi de Sb (2,943 Å). La rîndul lor fiecare atom de Sb este înconjurat de 12 atomi de Nb, care se află în vîrfurile unui icosaedru.

Nb_3Sb prezintă un paramagnetism slab şi este un conductor metalic de tip *n*.

Este stabilă la aer şi abia este atacată de $HCl \cdot 2\ n$, HCl conc. HNO_3 2 *n* şi *conc.*, MOH 2*n*. În schimb este atacată complet de H_2SO_4 *conc.* şi apa regală.

Nb_5Sb_4 cristalizează tetragonal cu o structură asemănătoare cu Ti_5Te_4 ($a = 10,315$, $c = 3,572$ Å, $c/a = 0,346$); prezintă un paramagnetism independent de temperatură şi este un conductor de tip *p*.

Din punct de vedere chimic se aseamănă cu Nb_3Sb. Prin încălzire, peste 950°, trece în Nb_3Sb.

$NbSb_2$ cristalizează monoclinic (isostructurală cu $NbAs_2$) şi este un conductor de tip *n*. Spre deosebire de celelalte două este diamagnetică.

14.2.5.5. COMPUŞI CU CARBONUL ŞI SILICIUL

Carburi. Se cunoaşte de mult *(Moissan*, 1902*)* că prin înălzirea niobiului cu grafit sau alte forme de carbon se obţine o carbură foarte dură, refractară şi inertă din punct de vedere chimic. Însă, în ultimii 20 de ani, carbura de niobiu, împreună cu cea de tantal şi ale altor metale tranziţionale au atras atenţia în mod deosebit, datorită aplicaţiilor lor posibile în domeniul tehnologiei temperaturilor înalte precum şi a efectelor determinate de prezenţa lor ca impurităţi, asupra proprietăţilor mecanice ale metalelor.

Carburile de niobiu se pot obţine prin mai multe procedee şi anume:

a) prin încălzirea la temperatură ridicată (1900°) în vid înalt sau în atmosferă de hidrogen, a unui amestec de pulbere de niobiu (sau oxizi) şi negru de fum;

b) prin topirea amestecului presat, în arc electric, sau a carburilor prereacţionate şi recoacere ulterioară la 1500°—2000°;

c) prin carburarea niobiului cu grafit, într-o baie metalică (aliaj de Fe-Ni 70/130) în cuptor Tammann, la 1800°, în vid, sau în atmosferă de H_2 sau Ar. După răcire, produsul este sfărîmat şi tratat cu HCl (3—6n) cald;

d) prin reducerea pentahalogenurilor în fază de vapori (clorură sau bromură) cu hidrogen, în prezenţă de hidrocarburi, pe un filament sau o suprafaţă metalică încălzită.

Din diagrama de echilibru a sistemului Nb—C, stabilită pe baza studiilor termice, microscopice, roentgenografice şi analitice rezultă existenţa a trei faze: *faza* α (soluţie solidă de carbon în niobiu), *faza* β (Nb_2C) şi *faza* γ (NbC).

La formarea *fazei* α, prin difuzarea atomilor de carbon în reţeaua cubică centrată a niobiului, aceasta este foarte puţin lărgită (3.305 Å). Formarea *fazei* α este un proces endotermic. Pe baza cercetărilor metalografice şi roentgenografice, limita de solubilitate a carbonului în niobiu este de 0,55% atomice, în domeniul de temperatură de la 1600° la 2180°.

Din determinările roentgenografice rezultă că, prin creşterea conţinutului de carbon, apare o nouă *fază*, β (Nb_2C), care la 2000° are un domeniu de omogenitate de la $NbC_{0,36}$ la $NbC_{0,5}$ (26.5—33,3% atomice C). Nb_2C obţinută la 1800°, cristalizează hexagonal, cu o reţea de tip ε—Fe_2N ordonată, denumită

$\beta-Nb_2C$. La 2500°, aceasta trece în $\gamma-Nb_2C$, de tip L'3, cu o structură hexagonal-compactă.

Prin introducere de azot și oxigen în rețeaua hexagonală a fazei $\beta-Nb_2C$, se obține faza $\alpha-Nb_2C$ ($NbC_{0,44}[N_{0,006}O_{0,002}]$ rombică de tip $\zeta-Fe_2N$ ordonată; la 1200° $\alpha-Nb_2C$ trece în $\beta-Nb_2C$, care se topește la 3100°C.

Prin creșterea conținutului de carbon, în sistemul Nb—C, rezultă o a treia *fază* γ—(NbC); din determinările roentgenografice și metalografice rezultă că la 1700° are un domeniu de omogenitate, între $NbC_{0,71}$ și $NbC_{1,00}$ (ceea ce corespunde la 41 pînă la 50% atomice C).

Monocarbura de niobiu (*faza* γ) are o structură cubică compactă; atomii de carbon sînt repartizați statistic în interstițiile rețelii cubice cu fețe centrate (a = 4,471 Å).

În NbC, distanța Nb ⟷ Nb = 3,16 Å, iar Nb ⟷ C = 2,2358 Å.

În ce privește tipul de legătură care predomină (covalentă, ionică, metalică) există păreri deosebite între diferiții cercetători. În orice caz, în NbC, legătura este mult mai puțin metalică decît în Nb_2C. Ca și Nb_2C este foarte dură, are un punct de topire foarte ridicat (~ 3500°C) și conduce curentul electric.

Prin încălzirea monocarburii ($NbC_{1,00}$) la temperaturi ridicate, în vid sau atmosferă de gaz nobil (He), aceasta pierde din conținutul de carbon pînă ajunge la compoziția $NbC_{0,71}$, care se volatilizează congruent, în vid, la 2800°C.

Datorită acestei deficiențe în carbon, a fazelor de monocarbură, la temperatură ridicată, proprietățile fizice (parametrul rețelii, punctul de topire, căldurile de formare) ale monocarburii stoichiometrice, au fost obținute, în majoritatea cazurilor, prin extrapolare, din datele pentru o serie de produși nestoichiometrici.

Siliciuri. Prima siliciură, $NbSi_2$, a fost preparată de Wallbaum (1941) prin încălzirea pulberii de niobiu și siliciu în creuzet de alumină sinterizată, în atmosferă de argon.

Ulterior, o serie de cercetători au studiat sistemul Nb—Si. Astfel *Knapton* (1955) folosind o gamă de aliaje Nb—Si, obținute prin topirea componentelor în atmosferă de argon, a stabilit diagrama de echilibru, pe baza punctelor de topire și a studiilor roentgenografice și metalografice. Aceasta se caracterizează prin existența a trei faze, $NbSi_2$, Nb_5Si_3, Nb_4Si, și patru puncte eutectice. Dar această fază Nb_4Si, care se formează peritectic la aproximativ 1950°, din topitură și Nb_5Si_3, nu a putut fi observată în studiile altor cercetători (Kieffer și colaboratori, 1956; *Alyamovskii* și colaboratori, 1962), iar studiile ulterioare au sugerat că este o fază instabilă, care se descompune repede în niobiu și Nb_5Si_3.

În literatură mai este semnalată existența unei alte faze, Nb_3Si, obținută de Galasso și Pyle (1963) prin încălzirea la 1100° în fiole de cuarț, în vid, a unui amestec de pulbere de niobiu și siliciu, în raport stoichiometric.

Această fază n-a fost observată de nici un cercetător în diagrama de echilibru a sistemului Nb—Si, iar la o verificare a experiențelor prin încălzirea între 1000° și 1250°, timp de 325 ore a amestecurilor de Nb și Si (de diferite grade de puritate), cu o compoziție de 20—33% atomi Si, determinările roentgenografice au arătat că nu s-a obținut această fază, ci numai

amestecuri de Nb (cu Si în soluție solidă) și Nb_5Si_3 (*Alyamovskii* și colaboratori 1967).

Așadar, în prezent, se consideră că niobiul formează două siliciuri Nb_5Si_3 și $NbSi_2$.

Faza Nb_5Si_3, care se topește congruent la 2480°C, există în două modificații, $\alpha-Nb_5Si_3$ care este stabilă la temperaturi joase și $\beta-Nb_5Si_3$, faza de temperatură ridicată. Transformarea $\alpha \rightarrow \beta$ are loc la temperaturi între 1900° și 2100°.

Faza $\alpha-Nb_5Si_3$, se obține, în stare pură, dintr-un amestec de pulbere de niobiu și siliciu, presat la rece, care este mai întîi încălzit cîteva minute la 1100° și apoi calcinat 12 ore la 1550°, în atmosferă de argon. După un procedeu similar, amestecul presat la rece este degazat, în vid, la 800°, apoi încălzit la 1150°, în atmosferă de He, timp de cîteva ore (3—4) ; produsul astfel obținut este mărunțit, brichetat și calcinat după aceea, la 1250°, timp de 5 ore, într-o fiolă de cuarț.

Sub formă de cristale, bine formate, se obține după *procedeul lui Lebeau*, topind, la 1800°, timp de 10 minute, niobiul cu Cu_3Si în exces (într-un creuzet de wolfram) și răcind brusc topitura. Din regulus-ul obținut se separă cristalele de $\alpha-$ și $\beta-Nb_5Si_3$ prin fierberea cu HNO_3 (1: 1) și NaOH. Prin calcinarea la 1600°—1900° a amestecului de cristale, rezultă final *modificația* α, în stare pură.

Prin încălzirea unui amestec de niobiu și siliciu, sub formă de pulbere, în tub de cuarț, în curent de clor și hidrogen, se separă, la 1100—1200°, pe pereții tubului cristale de $\alpha-Nb_5Si_3$.

Modificația $\beta-Nb_5Si_3$, care este stabilă la $t° > 2490°$, se poate obține, în stare metastabilă, prin răcirea bruscă a probelor topite în arc electric. Între 2430 și 2110° se obține un amestec de $\alpha-$ și $\beta-Nb_5Si_3$, iar la 1890°, numai modificația α.

Din amestecul de cristale, obținut prin procedeul Lebeau, se pot separa, sub microscop, cristalele de $\beta-N_5Si_3$.

Modificația $\alpha-Nb_5Si_3$ are o structură tetragonală, tip Cr_5B_3 (a = = 6,570, c = 11,885 Å), iar *modificația* $\beta-Nb_5Si_3$, tot tetragonală, însă de tip Cr_5Si_3 (a = 10,018 Å, c = 5,072 Å).

Prin presarea la cald (1600°) a pulberii de niobiu și siliciu, în matrițe de grafit, se obține o fază hexagonală, de tip $D8_8$ (Nb_5Si_3, care conține 0,5—10% atomice C) sau $\gamma-Nb_5Si_3$.

Disiliciura, $NbSi_2$ se prepară prin topirea, sau sinterizarea sub presiune a amestecului componentelor sub formă de pulbere. Se mai poate obține din reacția între niobiu și siliciu, într-o baie metalică topită, la punctul de fierbere a zincului.

Dacă siliciura pulverizată este încălzită la temperatura maximă de 1050 (diferență de temperatura 200°) în fiolă de cuarț, în prezența unui halogen, atunci în zona de temperatură scăzută se separă monocristale de $NbSi_2$.

Disiliciura are o structură hexagonală, tip $CrSi_2$ (a = 4,795 Å, c = = 6,590 Å) ; datorită razei siliciului, apropiată de aceea a niobului, structura constă din straturi compacte de atomi de siliciu și niobiu, în raportul 2 : 1, aranjate după cum se vede în figura alăturată (14.9).

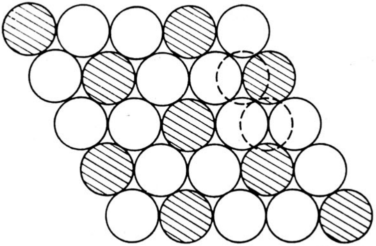


Fig. 14.9. Structura compusului $NbSi_2$ (cercurile goale reprezintă atomii Si, iar cele hașurate atomii de Nb.

Disiliciura se topește la 1950°C. Încălzită la 800° — — 1000°, rezistă la acțiunea aerului, însă prin calcinare, la 1200°, timp de 4 ore, se formează la suprafață un strat de oxid gălbui. Nu este atacată de acizi minerali, cu excepția acidului fluorhidric, sau a unui amestec de acid sulfuric concentrat și acid fluorhidric. Este atacată, deasemenea prin topire cu hidroxizi alcalini.

14.2.5.6. COMPUȘI CU BORUL (BORURI)

Diagrama de stare a sistemului Nb—B, stabilită pe baza punctelor de topire, a cercetărilor microscopice și roentgenografice, pe aliaje presate la cald, sinterizate și topite în arc electric (*Nowotny* și colaboratori, 1959, 1963) se caracterizează prin fazele NbB_2 și NbB, care se topesc congruent, fazele Nb_3B_4 și Nb_3B_2, care se topesc incongruent și două eutectice.

În general aceste boruri au fost preparate prin presarea la cald, sinterizarea sau topirea amestecurilor de pulbere de niobiu sau de hidrură de niobiu cu pulbere de bor, în atmosferă inertă sau în vid, la temperatură ridicată.

Pentru prepararea tehnică se pretează foarte bine procedeul bazat pe reacția, în cuptor cu arc electric, dintre oxid de bor, acid boric și cărbune, în timp ce oxidul de carbon rezultat, servește ca gaz protector.

Un alt procedeu se bazează pe încălzirea, în vase de oțel, la 815°, în atmosferă inertă, a unui amestec de Nb_2O_5 și B_2O_3 (sau borax deshidratat) cu sodiu metalic, iar după răcirea la temperatura obișnuită, se îndepărtează sodiul prin digerare cu alcool metilic. S-a folosit, de asemenea, electroliza unor topituri de Nb_2O_5, B_2O_3, CaO și CaF_2; în loc de CaO și CaF_2, se pot folosi alți oxizi sau fluoruri alcalino-pămîntoase, sau chiar ale metalelor alcaline, și borați în loc de B_2O_3.

Triniobiudiborura, Nb_3B_2, se găsește alături de o cantitate foarte mică de NbB în aliajele, cu 40% atomice B, topite în arc electric. Domeniul de omogenitate este foarte îngust și la 1860° se descompune peritectic. Această borură are o structură tetragonală de tip U_3Si_2 (a = 6,192 Å, c = 3,289 Å).

Monoborura, NbB, se poate prepara prin presarea la cald a hidrurii de niobiu și bor, numai în absență de carbon. Această borură, care se topește congruent la 2280°, are o structură rombică, de tip CrB (a = 3,295 Å, b = = 8,717 Å, c = 3,164 Å).

Atomii de bor formează catene în zig-zag, distanța B — B fiind de 1,86 Å, iar unghiul dintre legături de 117°. Fiecare atom de bor se află în mijlocul unei prisme trigonale, ale cărei colțuri sînt ocupate de atomii de niobiu.

Astfel fiecare atom de bor are ca vecini apropiați 6 atomi de Nb și 2 atomi de B. Legăturile B—B sînt covalente. Rețeaua poate fi considerată ca o rețea hexagonală compactă deformată.

Triniobiutetraborura, Nb_3B_4, se prepară prin presarea la cald a unor amestecuri de NbH_2 și B, în absență de C. Nu are un domeniu de omogenitate. Un aliaj cu 57% atomi ce B se descompune peritectic la 2700°. Nb_3B_4 cristalizează rombic cu o structură de tip Cr_3B_4 (ca și Ta_3B_4, Mn_3B_4) cu constantele: $a = 3{,}305$ Å, $b = 14{,}07$ Å, $c = 3{,}138$ Å, atomii de bor se găsesc sub formă de catene duble, care pot fi considerate ca fragmente a unei rețele hexagonale. Distanța dintre doi atomi în direcția longitudinală XY (în acelaș lanț) este de 1,84 Å, în timp ce distanța dintre doi atomi de B cei mai apropiați, dintre cele două catene *XZ* este mult mai mică (1,58 Å). Aceștia din urmă formează perechi B—B, în care atomii sînt legați, probabil prin legături duble. Atomii de bor sînt înconjurați fie de 8 atomi de Nb, fie de 6, care ar fi în vîrfurile unei prisme trigonale.

Diborura de niobiu, NbB_2, se prepară prin presarea la cald a pulberii de niobiu și bor, sau a unui amestec stoichiometric de hidrură de niobiu și bor în atmosferă de hidrogen la 1250°—1300°. Se mai obține din reacția între Nb_2O_5, B_4C și C, în cuptor de înaltă frecvență sau din amestecuri stoichiometrice de NbC, Nb_2O_5 și B_4C, la 2000°, sub o presiune de 35—75 kg/cm².

Sub formă de monocristale se obține, prin topire zonală și presare la temperaturi de $\leqslant$ 2500°C, a unui amestec stoichiometric de pulbere de Nb și B.

Diborura are un domeniu de omogenitate, care se extinde de ambele părți ale compoziției stoichiometrice.

Structura este de tip AlB_2; atomii de niobiu formează o rețea hexagonală compactă, în ale cărei goluri se află atomii de bor alcătuind o rețea hexagonală bidimensională. Fiecare atom de B este înconjurat de 6 atomi de Nb, în colțurile unei prisme trigonale, și de 3 atomi de B vecini. Distanțele interatomice cele mai scurte au valorile: $Nb \leftrightarrow Nb = 3{,}09$, $Nb \leftrightarrow B = 2{,}43$; $B \leftrightarrow B = 1{,}78$ Å. În cazul fazelor nestoichiometrice (< 66,7% atomice B) rețelele hexagonale de bor sînt incomplete.

Față de oxigen este mai stabilă decît TaB_2, dar mai instabilă decît TiB_2 și ZrB_2.

Nu este atacată de HNO_3 și HCl chiar conc. nici la fierbere, în schimb este atacată de HF și H_2SO_4 *conc.* și la cald. Soluții calde de NaOH (30%) atacă diborura.

14.2.5.7. **HALOGENURI ȘI OXOHALOGENURI**

Cele mai stabile și mai importante sînt acelea în care niobiul are starea de oxidare V. Prin reducerea acestora cu niobiu, aluminiu sau siliciu, se obțin halogenuri în stări de oxidare inferioare dintre care unele sînt nestoichiometrice iar altele sînt compuși cu atomi metalici *cluster* (tabelul 14.3).

În cazul clorului și bromului se cunosc și compușii hidratați $Nb_6X_{14} \cdot 7\,H_2O$.

Tabelul 14.3

Halogenurile niobiului

X/Nb	F	Cl	Br	I
2			$NbBr_2$	NbI_2
2,33		$NbCl_{2,33}$		
2,50	$NbF_{2,5}(Nb_6F_{15})$			
2,67			$NbBr_{2,67}$	$Nb_{2,67}$
3	NbF_3	$NbCl_{3+x}$	$-NbBr_3$	$-NbI_3$
4	NbF_4	$NbCl_4$	$NbBr_4$	NbI_4
5	NbF_5	$NbCl_5$	$NbBr_5$	NbI_5

Combinațiiile cu fluorul. În literatură (Schäfer, 1964) se menționează obținerea unei substanțe, din reacția între $NbF_{2,5}$ și Nb și care ar putea fi NbF_2.

Faza $Nb_{2,5}$ (Nb_6F_{15}) se prepară din NbF_5 și Nb în atmosferă de argon, într-un tub de nichel, încălzit la 900°, în zona în care se află niobiul metalic și la 400°, în zona în care conține Nb F_5; reacția începe la 600° și într-o zonă de temperatură medie se depun cristale negre de $NbF_{2,5}$, care prin sfărîmare dau o pulbere brună.

Acest compus se mai formează și la descompunerea termică a tetrafluorurii, NbF_4 la 500°:

$$5NbF_{4(s)} \longrightarrow 2NbF_{2,5(s)} + 3NbF_{5(g)}.$$

$NbF_{2,5}$ cristalizează în sistemul cubic, cu $a = 8{,}190$ Å, celula elementară conținînd 12 Nb $F_{2,5}$ sau $2Nb_6F_{15}$ (fig. 14.10).

Structura constă din grupe polinucleare Nb_6F_{12}, care sînt legate între ele, într-o rețea infinită tridimensională, prin atomii de F rămași. Ca nucleu există un octaedru regulat format de atomi de Nb, în care fiecare atom de Nb se află la aceiași distanță (2,80 Å) de alți 4 atomi de Nb. Acest compus este stabil la aer, la temperatura obișnuită; la încălzire rezultă NbF_5 volatilă și un rezidiu albăstrui de Nb $(O, F)_3$. Prin încălzire la 700° în vid ($< 10^{-5}$ Torr) se descompune: $2NbF_{2,5} \longrightarrow Nb + NbF_5$.

Nu este atacată de acizi minerali și NaOH, chiar la încălzire.

Trifluorura de niobiu, NbF_3. Un compus de culoare albastră cu această compoziție a fost obținut de *Ehrlich* și colab. (1955) din reacția între $NbH_{0,7}$ și un amestec de H_2 și HF la 560°—580°, ca și de *Muetterties* și *Castle* (1961) din reacția dintre niobiu și HF anhidru la 225°, în autoclavă (separînd prin sublimare NbF_3 și NbF_5). După acești autori, trifluorura are o rețea cubică de tip ReO_3. *Schäfer* și colaboratorii (1965), consideră că NbF_3, poate fi obținută, numai în mod excepțional, în stare pură și atunci numai ca un compus metastabil și în condiții încă nelămurite. Urme de oxigen în rețea, îl stabilizează și sînt indicații că există o serie stabilă de cristale mixte între compozițiile NbO_2F și $NbO_{1,25}F_{1,75}$, constanta de rețea variind continuu și care au o culoare albastră.

De altfel, Gartsema și Didchenko (1965) au arătat că produsele de culoare albastră-neagră obținute, fie prin disproporționarea NbF_4 la 350°, fie prin reducerea NbF_5 cu siliciu în exces conțin cantități mici ($< 1{,}5\%$) de oxigen.

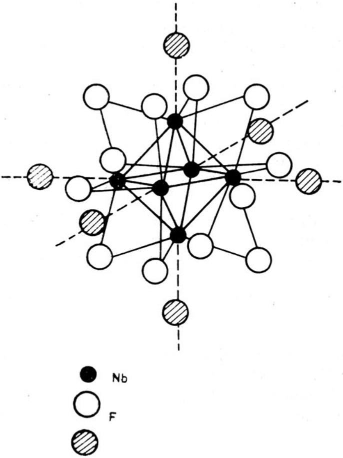


Fig. 14.10. Structura compusului Nb_6F_{15}

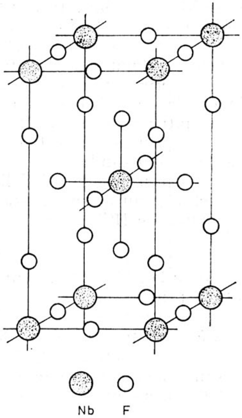


Fig. 14.11. Structura compusului NbF_4.

Tetrafluorura, NbF_4, poate fi preparată prin reducerea pentafluorurii cu pulbere de niobiu, sub presiune de Ar, într-un tub de cuarț (cu pereți groși) închis sau în autoclavă de nichel, la temperaturi între 250° și 350°.

Tetrafluorura este o substanță cristalină, de culoare neagră, nevolatilă. Are o structură diferită de aceea a celorlalte tetrahalogenuri; din determinările roentgenografice efectuate de diferiți cercetători rezultă că are o celulă elementară tetragonală cu $a = 4,082 \pm 0,001$ și $c = 8,161 \pm 0,0005$ Å, $c/a = 2$; $z = 2$ (fig. 14.11).

Structura este o combinație a unei rețele tetragonale centrate de Nb și a unei rețele cubice cu fețe centrate, de fluor. Fiecare atom de niobiu este înconjurat octaedric de 6 atomi de flor. Rezultă o rețea bidimensională stratificată.

Spre deosebire de celelalte tetrahalogenuri, în NbF_4 nu există legături metal-metal, între perechi de atomi de niobiu; această absență a unei interacții metal-metal este confirmată de caracterul paramagnetic al NbF_4.

Tetrafluorura poate fi păstrată, timp îndelungat, în vase de cupru, acoperite cu capac din teflon. Fiind foarte higroscopică, dacă este expusă la aer, hidrolizează trecînd în NbO_2F; cu apa reacționează energic, dînd o soluție brună din care se separă un precipitat brun cu compoziție nedeterminată.

Tetrafluorura de niobiu este stabilă, în vid, pînă la 325°, fără ca să sublime, însă la temperaturi peste 350° se disproporţionează: $2NbF_4 \longrightarrow NbF_5 + NbF_3$. Încălzită, în tub închis, la 500°, are loc descompunerea după reacţia: $5NbF_{4(s)} \longrightarrow 2NbF_{2,5(s)} + 3NbF_{5(g)}$.

Pentafluorura de niobiu, NbF_5, se prepară prin fluorurarea metalului a pentaoxidului sau a pentaclorurii şi anume:

— prin acţiunea fluorului asupra pulberii de niobiu, încălzită la 250°, în nacelă de nichel într-un tub din metal Monel, produsul de reacţie fiind prins, într-un vas mic răcit la −80° şi purificat prin sublimare;

— prin acţiunea HF gazos, asupra metalului încălzit la 250°−300°, sau a pentaoxidului;

— prin acţiunea HF lichid, anhidru fie asupra metalului, la 225°, în autoclavă, sau asupra pentaclorurii şi încălzirea amestecului pînă încetează degajarea de HCl (excesul de HF se distilă, iar produsul este purificat prin sublimare);

— prin fluorurarea metalului cu SnF_2, în creuzet de Mo, în atmosferă de argon la 375°−500°. Pentafluorura condensată pe capacul răcit, este purificată prin sublimare;

— prin fluorurarea pulberii metalice cu BrF_3 şi descompunerea ulterioară a compusului $[BrF_2][NbF_6]$ în BF_3 şi $Nb\ F_5$;

— prin acţiunea AsF_3 sau ZnF_2, asupra $NbCl_5$ anhidre la 300°. Pentafluorura mai poate fi preparată din reacţia între AlF_3 şi K_2NbF_7 anhidru la 800°, în curent de azot uscat:

$$K_2NbF_7 + 2AlF_3 \longrightarrow NbF_5 + 2KAlF_4$$

tetrafluoroaluminatul rămînînd în nacela de nichel, în timp ce NbF_5 sublimă.

Pentafluorura poate fi purificată prin sublimare sau distilare, în vid, într-o aparatură din sticlă.

Pentafluorura se prezintă sub formă de cristale incolore, puternic refrigente, cu simetrie monoclincă ($a = 9{,}62 \pm 0{,}01$, $b = 14{,}43 \pm 0{,}02$, $c = 5{,}12 \pm 0{,}01$ Å, $\beta = 96°{,}1 \pm 0{,}3°$; $z = 8$).

Structura poate fi considerată ca o aranjare cubică compactă de atomi de fluor, deformată, în care atomii de niobiu ocupă o cincime din golurile octaedrice.

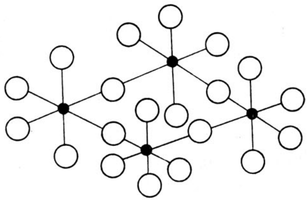


Fig. 14.12. Structura tetramerului $(NbF_5)_4$ cercurile pline reprezintă atomii de Nb, iar cele goale atomii de F.

Pe baza determinărilor de difracţie de electroni s-a stabilit că în vaporii de NbF_5 există molecule tetramere, care se disociază abia la 200−250°, dînd molecule monomere. În moleculele tetramere, atomii de niobiu se află în colţurile unui pătrat şi sînt uniţi prin atomi de fluor în punte. Distanţele niobiu-fluor sînt: $Nb \longleftrightarrow F = 1{,}77$ Å şi $Nb \longleftrightarrow F = 2{,}06$ Å, pentru cele cu fluor în punte (fig. 14.12.)

Prin topire (Pt = 79°) pentafluorura formează un lichid destul de

vîscos (de 250 ori mai vîscos, ca apa la aceiași temperatură) ceeace indică un grad înalt de complexitate (probabil datorită polimerizării cu formare de punți de F). În același sens pledează și valoarea ridicată a constantei lui *Trouton*. Pentafluorura de niobiu este foarte higroscopică și devine delicvescentă la aer umed, suferind numai o ușoară hidroliză, la temperatura obișnuită. Pentafluorura este un acid Lewis puternic, care catalizează reacții de tip *Friedel-Crafts* și formează aducți cu diferiți liganzi neutri (eteri tioeteri, amoniac piridină, etilendiamină, dimetilsulfoxid, trifluorură de brom, difluorură de xenon) și ionici (F^-), (*Howell* și *Moss*, 1971).

Oxofluoruri. Studiile întreprinse în această direcție au condus la stabilirea modului de preparare și a structurii următorilor compuși: NbO_2F, Nb_3O_7F, $Nb_5O_{12}F$, $Nb_{17}O_{42}F$, $Nb_{31}O_{77}F$.

În literatură se mai menționează că între NbO_2F și $NbO_{1,25}F_{1,75}$ există o fază omogenă $Nb(O,F)_3$ cubică cu o structură tip ReO_3. Cristale mixte, de culoare albastră se obțin din NbO_2F și NbF_5 prin reacții de transport chimic (de la $t° = 430°$ la $t = 300°$) în condiții reducătoare.

Se presupune că în această reacție între NbO_2F solidă și NbF_5, în stare de vapori, ar rezulta intermediar compusul $NbOF_3$, care probabil s-ar forma și la descompunerea termică a NbO_2F și Nb_3O_7F.

Dioxofluorura de niobiu, NbO_2F, se obține prin evaporarea la uscare a unei soluții de niobiu sau pentaoxid de niobiu în HF (48%) și încălzirea ulterioară a reziduului la 300°—400° eventual în curent de argon.

Dioxofluorura de niobiu se formează din reacția dintre NbF_5 și cuarț, la 400°, sau prin descompunerea tetrafluorurii de niobiu la aer umed.

Determinările de raze *X* au arătat că această dioxofluorură are o structură de tip ReO_3, în care atomii de fluor și oxigen sînt distribuiți, la întîmplare, în poziții octaedrice în jurul atomilor de niobiu. Celula elementară cubică are $a = 3{,}902 \pm 0{,}001$ Å, distanțele atomice $Nb \longleftrightarrow O = 1{,}949 \pm 0{,}001$ Å, $O \longleftrightarrow O = 2{,}755 \pm 0{,}001$ Å. În spectrul IR al dioxofluorurii de niobiu, apar benzi largi la aproximativ 650—1100 cm^{-1}, care pot să fie atribuite vibrațiilor de întindere ale catenelor infinite (—Nb—O—Nb—O).

Prin descompunerea termică, în atmosferă de argon, se formează faza Nb_3O_7F (între 840° și 970°); peste 1100°, se descompune trecînd în Nb_2O_5, după reacțiile:

$$4NbO_2F(s) \longrightarrow Nb_3O_7F(s) + NbOF_3(g)$$

$$3Nb_3O_7F \longrightarrow 4Nb_2O_5 + NbOF_3$$

NbO_2F reacționează cu Nb_2O_5 formînd oxofluorurile: Nb_3O_7F, $Nb_5O_{12}F$, $Nb_{17}O_{42}F$ și $Nb_{31}O_{77}F$.

Oxofluorura Nb_3O_7F, se obține prin încălzirea la 800° a α—Nb_2O_5 cu NbO_2F (în raportul: 1 : 1), sub formă de plăcuțe dreptunghiulare, incolore, cu simetrie rombică, conținînd două unități Nb_3O_7F în celula elementară ($a = 20{,}67$, $b = 3{,}833$, $c = 3{,}927$ Å).

Structura constă din blocuri similare, cu structură tip ReO_3, care sînt legate împreună prin octaedrii $Nb(O,F)_6$, cu muchii comune, extinzîndu-se nelimitat în direcțiile *b* și *c*, dar fiind limitați la trei în direcția *a*.

Oxofluorura $Nb_5O_{12}F$, se prepară tot din α Nb_2O_5 și NbO_2F (în raportul 2 : 1) la 1050°, sub formă de bastonașe incolore. Simetria cristalelor este probabil rombică.

$Nb_{17}O_{42}F(Nb_{34}O_{84}F_2)$ și $Nb_{31}O_{77}F$, se obțin prin încălzirea la 1100° a unui amestec de NbO_2F și Nb_2O_5, în raportul 1 : 8, respectiv 1 : 15. Amîndoi compușii au simetrie monoclinică: structurile acestora sînt formate tot din blocuri nelimitate de tip ReO_3, care sînt unite prin muchiile octaedrilor ca și prin atomii de Nb, în coordinație tetraedrică (ca în α-Nb_2O_5).

Combinațiile cu clorul. În sistemul Nb—Cl s-au pus în evidență și s-au caracterizat următoarele faze: $NbCl_{2,33}$, $NbCl_{3\pm x}(NbCl_{2,67} - NbCl_{3,13})$, $NbCl_4$ și $NbCl_5$, ceea ce s-a crezut mai demult că este $NbCl_2$, s-a dovedit ulterior (1964) că este de fapt $NbCl_{2,33}$; (Nb_6Cl_{14}) impurificată cu produși din reacții secundare.

Cu ajutorul reacției de transport chimic:

$$NbCl_y(s) + (4-y)\ NbCl_5(g) \rightleftharpoons (5-y)\ NbCl_4(g), \quad (y \sim 3),$$

s-a studiat domeniul de omogenitate al fazei $NbCl_{3\pm x}$. Limita superioară corespunde la $3{,}13 \pm 0{,}02$ Cl/Nb, în timp ce limita inferioară s-a găsit la 2,67 Cl/Nb, depinzînd foarte puțin de temperatură. Probele cu compoziția $NbCl_{2,67}(Nb_3Cl_8)$ se caracterizează printr-o stabilitate deosebită.

Aceste rezultate au fost confirmate prin cercetări roentgenografice și prin determinări de descompunere termică a $NbCl_4$ și de reducere cu hidrogen a $NbCl_5$.

Faza Nb_6Cl_{14} $(NbCl_{2,33})$, a fost preparată în stare pură prin încălzirea, la 840°, timp de 3 zile, a clorurii Nb_3Cl_8 într-o capsulă închisă de niobiu, care este introdusă într-un tub de cuarț închis și în care s-a făcut vid. În aceste condiții se evită contaminarea clorurii, cu produșii de reacție dintre niobiu și silice (din tubul de cuarț) ceeace se întîmplă la temperaturi ridicate. Monocristalele negre strălucitoare obținute, pe această cale, sînt rombice ($a = 12{,}252$, $b = 11{,}019$, $c = 13{,}499$ Å) cu 4 unități Nb_6Cl_{14} în celula elementară.

Structura cristalină constă din unități Nb_6Cl_{12} legate de alte patru unități similare, într-un plan, prin atomi de clor suplimentari, dînd o structură stratificată bidimensională. Spre deosebire de compusul Nb_6F_{15}, în acest caz octaedrul format de cei 6 atomi de Nb(care se află în centrul structurii) nu este regulat, ci este ușor turtit; cei 4 atomi de Nb din planul ecuatorial se află la distanța de 2,959 Å unul de celălalt și la distanța de 2,895 Å de cel din vîrf și de sub planul ecuatorial.

Nb_6Cl_{14} este stabilă la aer, însă prin ședere îndelungată în aer umed pulberea devine puțin solubilă în apă, cu o culoare verde. Din piridină fierbinte cristalizează compusul $Nb_6Cl_{14} \cdot 12\ C_5H_5N$.

Faza $Nb_6Cl_{14} \cdot 8(7)\ H_2O$, se prepară prin reducerea pentaclorurii de niobiu cu cadmiu metalic și anume amestecul intim este încălzit la început cu grijă (pentru a evita pierderile de $NbCl_5$ prin sublimare) și apoi la temperatură mai ridicată.

Disproporționarea clorurii Nb_3Cl_8 în prezență de KCl, la 600°—800° are loc după reacția:

$$5Nb_3Cl_8 + 14KCl \longrightarrow 3K_2NbCl_6 + 2K_4Nb_6Cl_{18}$$

După extragere cu apă și filtrare se adaugă HCl pînă la $pH \sim 1$ și se concentrează la 40—50°. Cristalizează hidratul $Nb_6Cl_{14} \cdot 8(7)H_2O$, care este apălat cu apă, eter și uscat în vid. Se prezintă sub formă de cristale mici hexagonale de culoare verde închis pînă la negru iar pulberea este verde-măslinie.

Determinările analitice mai noi au dus la concluzia că hidratul cristalizează cu 8 și nu cu 7 molecule de H_2O. Comportarea chimică, determinările roentgenografice ale soluțiilor în alcool etilic ca și măsurătorile de conductivitate în apă și alcool, au confirmat că în compus există grupa — Nb_6Cl_{12}, în care atomii de niobiu ocupă colțurile unui octaedru regulat. Atomii de clor se află simetric pe prelungirea liniilor de unire dintre centru și mijlocul muchiilor octaedrului Nb_6, în colțurile unui cubooctaedru.

S-au studiat spectrele electronice ale soluțiilor verzi de $(Nb_6Cl_{12})^{2+}$ în apă, alcool etilic și metilic și s-a încercat interpretarea lor, pe baza unor interacții metal-metal și metal-ligand.

Folosind anioniți, ionii de clor disociați pot fi înlocuiți cu SO_4^{2-}, ClO_4^- etc.

$[Nb_6Cl_{12}]Cl_2$ se dizolvă în hidroxid alcalin și soluția poate fi titrată cu un acid; în soluție neutră precipită hidroxidul, care însă se redizolvă prin prin adăugare de mai mult acid.

Soluțiile apoase clorhidrice se oxidează la aer; prin adăugare de H_2O_2 (30%) cristalizează în timp compusul $Nb_6Cl_{15} \cdot 7\,H_2O$, care după spălare cu HCl 2n, se usucă în vid pe KOH.

Prin titrarea soluțiilor 10^{-3} molare cu o soluție apoasă de $(NH_4)FeSO_4$ și o soluție de iod în alcool metilic, consumul corespunde unei oxidări la $[Nb_6Cl_{12}]^{4+}$.

Din reacția între $Nb_6Cl_{14} \cdot 8\,H_2O$ și dimetilsulfoxid, dimetil—formamidă, trifenilfosfinoxid, trifenilarsinoxid și piridin-N-oxid se obțin compuși de tipul: $[Nb_6Cl_{12}]Cl_2 \cdot 4$ L.

Triclorura de niobiu, $NbCl_{3\pm x}$, cu compoziția care variază între $NbCl_{2,67}$ (Nb_3Cl_8) și $NbCl_{3,13}$ poate fi obținută prin mai multe metode:

— prin reducerea vaporilor de $NbCl_5$ cu hidrogen la 575°, în tub de cuarț cu niobiu metalic la 400° în tub închis, sau cu pulbere de Al la 275° în tub închis, în care s-a făcut vid;

— din reacția între niobiu metalic și HCl la 800° în tub de cuarț; intermediar se formează $NbCl_4$, în stare de vapori, care la temperatură ceva mai joasă se descompune în Nb_3Cl_8 și $NbCl_5$ sub formă de vapori:

$$7NbCl_4(g) \rightleftharpoons Nb_3Cl_8(s) + 4NbCl_5(g)$$

Faza $NbCl_{2,67}$ este foarte stabilă. Produșii cu compoziția Cl : Nb $\geq$ 3,0 sînt de culoare cafenie, pe cînd cei cu Cl : Nb = 2,67 sînt de culoare verde. Determinările roentgenografice pe monocristale au arătat că Nb_3Cl_8 este hexagonal-trigonală ($a = 6{,}744 \pm 0{,}003$, $c = 12{,}268 \pm 0{,}005$ Å) cu două grupe Nb_3Cl_8 în celula elementară.

Această fază formează o rețea stratificată tip, CdI_2, cu 3/4 din pozițiile atomilor metalici ocupate, în mod regulat cu grupe trigonale Nb_3. Este o substanță paramagnetică, avînd $\mu = 1{,}86$ M.B. Triclorura nu este delicvescentă și este stabilă în aer pînă la 100°. Este insolubilă în apă și solvenți organici obișnuiți. Nu este atacată de soluții diluate de hidroxizi sau de acizi

minerali neoxidanţi. Triclorura nu este volatilă, dar la 450°—500°, în vid, se disproporţionează.

Deşi Nb_3Cl_8 există într-o singură modificaţie, este considerată ca α-Nb_3Cl_8, datorită analogiei structurale cu α-Nb_3Br_8 şi α-Nb_3I_8 (care au şi modificaţia β, stabilă la temperatură ridicată).

Tetraclorura de niobiu, $NbCl_4$, poate fi preparată prin reducerea controlată a pentaclorurii cu diferiţi agenţi reducători ca hidrogen, aluminiu, niobiu, clorură de Sn (II) etc.

Reducerea cu hidrogen ($PH_2 = 1$ atm la 20°) se face în tub închis, la cald:

$$NbCl_5(g) + 1/2H_2 \rightleftharpoons NbCl_4(g) + HCl$$

După ce se deschide tubul şi se face vid, se închide din nou şi se încălzeşte produsul, într-un capăt al tubului la 280°, în timp ce capătul celălalt (gol) al tubului este menţinut la 200°. Tetraclorura se depune la temperatură medie, separat de $NbCl_5$ neredusă, care condensează la 200°.

În cazul cînd se foloseşte aluminiu ca reducător, reacţia are loc în tub închis (după ce s-a făcut vid) la $\sim$ 270°. Excesul de $NbCl_5$ şi $AlCl_3$ rezultate sînt îndepărtate prin sublimare între 200°—180°. Pentru a obţine tetraclorura din $NbCl_5$ şi niobiu metalic se procedează în modul următor: pulberea sau foiţa de niobiu se găseşte la un capăt, iar pentaclorura (în exces) la celălalt capăt al tubului de reacţie, care a fost închis, după ce s-a făcut vid. Capătul cu Nb este încălzit la 400°, iar celălalt, în care se află $NbCl_5$, la 195°. Tetraclorura de niobiu, care rezultă în stare de vapori la 400°, se separă, la o temperatură medie, pe pereţii tubului de reacţie, sub formă de cristale aciculare mari, de culoare brună-neagră.

Reacţia dintre $NbCl_5$ şi $SnCl_2$ anhidră are loc la 220°, iar excesul de $NbCl_5$ şi $SnCl_4$ rezultat, este îndepărtat prin încălzire în curent de argon.

S-au mai făcut încercări şi cu alţi reducători (Fe, Cd, Ni, Cu, Ta, Sb, As, Bi, $FeCl_2$, $TaCl_4$).

Determinările roentgenografice, pe monocristale au condus la o simetrie monoclinică (cu 8 unităţi $NbCl_4$ în celula elementară). Structura se caracterizează prin existenţa unor catene infinite de octaedrii $NbCl_6$, care au muchii comune.

Substanţa este diamagnetică, datorită legăturilor Nb—Nb (d = 3,06 Å)

Studiile efectuate pe $NbCl_4$ au arătat că are o structură strîns înrudită cu $NbCl_{2,67}$, provenind din aceasta prin îndepărtarea unei treimi din atomii de niobiu, astfel că fiecare triunghi Nb_3 devine o pereche de Nb_2. S-a considerat că soluţiile solide de $NbCl_4$ în $NbCl_{2,67}$ sînt stabile pînă la compoziţia $NbCl_{3,13}$, dincolo de care se separă faza pură $NbCl_4$.

Tetraclorura este stabilă în aer uscat chiar în stare de pulbere; în prezenţă de umiditate, pune în libertate HCl şi în acelaşi timp niobiul trece în stare de oxidare V. În absenţa aerului se dizolvă în puţină apă, cu o culoare albastră. Tot cu o culoare albastră se dizolvă în HCl—2 n şi în H_2SO_4—2 n (dar numai în absenţa aerului). Este puţin solubilă în solvenţi organici (alcool, eter, acetonă). Tetraclorura formează cu fenantrolina şi bipiridilul aducţi de tipul $NbCl_4.L$, în timp ce cu piridină dă $NbCl_4 \cdot 2$ Py.

Tetraclorura de niobiu este relativ volatilă, dar la $\sim 250°$ începe să se disproporționeze:

$$(2-x)\ NbCl_4 \rightleftharpoons NbCl_{3+x} + (1-x)\ NbCl_5$$

Pentaclorura de niobiu, $NbCl_5$ poate fi preparată pe mai multe căi:

— Prin clorurarea directă a niobiului, sub formă de pulbere sau în stare compactă, în curent de clor, diluat cu azot sau argon uscat, la temperatură de 300°—350°, cînd pentaclorura sublimă.

— Prin acțiunea acidului clorhidric gazos asupra niobiului, la 300°, însă metoda este mai puțin indicată, deoarece rezultă un amestec de $NbCl_5$ cu $NbCl_3$ și chiar cantități mici de $NbCl_4$.

— Prin acțiunea clorului asupra unui amestec de pentaoxid și cărbune încălzit la 350°. Această metodă de preparare, folosită încă de Wöhler și Rose, a devenit un procedeu tehnic important pentru obținerea pentaclorurii. Însă produsul rezultat este impurificat totdeauna cu $NbOCl_3$, chiar dacă reacția are loc, în absență complectă a aerului și umidității și se respectă strict condițiile de lucru stabilite. Pentru aceasta, după amestecul de pentaclorură și cărbune (în sensul curentului de clor) se află totdeauna un strat de cărbune, care este încălzit la 750°; în felul acesta $NbOCl_3$ rezultată este transformată complect în $NbCl_5$.

Pe baza cercetărilor în legătură cu randamentul reacției, consumul de energie și rezistența reactorului s-a stabilit că temperatura optimă de clorurare și de încălzire a stratului de cărbune pur este de 460°.

— Alt agent clorurant folosit, în special pentru obținerea pentaclorurii în laborator, a fost tetraclorura de carbon, sub formă de vapori, singură sau în amestec cu clor, ca și în stare lichidă, sub presiune, în tub închis, la 270°, asupra Nb_2O_5.

— Prin refluxarea Nb_2O_5 cu hidrocarburi clorurate (heptaclorpropan, octaclorpropan, hexaclorpropenă, octaclorciclopentenă, hexaclorbutadienă) la fierbere și la presiune atmosferică. Cristalele obținute sînt spălate cu CCl_4, iar urmele de hidrocarburi reținute sînt îndepărtate în vid.

— Prin acțiunea unor agenți cloruranți anorganici (triclorură de aluminiu, mono și diclorură de sulf, clorură de tionil) asupra pentaoxidului de niobiu, la cald, în tub de presiune.

— Reacția dintre $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ și clorura de tionil la temperatura obișnuită, reprezintă una dintre metodele cele mai folosite, în special pentru prepararea în laborator a pentaclorurii.

În acest scop, hidratul pentaoxidului de niobiu ($Nb_2O_5 \cdot xH_2O$), proaspăt precipitat cu amoniac, este mai întîi spălat cu apă, acid azotic 1% și acetonă, apoi uscat repede în vid și introdus în clorură de tionil. Reacția are loc energic, la temperatura obișnuită, și este terminată după 24 ore. După evaporarea în vid a clorurii de tionil și sublimarea rezidiului, se obține $NbCl_5$ cu un randament de 95%. Această metodă, pe lîngă simplitatea ei, mai prezintă avantajul că se obține pentaclorură pură fără $NbOCl_3$, care rezultă totdeauna ca impuritate, în cazul altor metode și este greu de îndepărtat. Pentaclorura de niobiu cristalizează sub formă de prisme galbene.

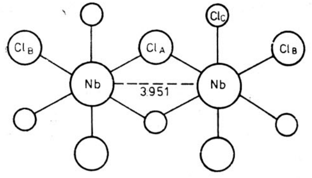


Fig. 14.13. Structura dimerului $(NbCl_5)_2$

Determinările structurale pe monocristale au arătat că au o simetrie monoclinică, cu 12 unități $NbCl_5$ în celula elementară. Structura este constituită din grupe dimere (Nb_2Cl_{10}), în care atomii de clor ocupă colțurile a doi octaedri, ușor deformați, cu o muche comună, în timp ce atomii de niobiu se află în centrele celor doi octaedri și sînt uniți prin doi atomi de clor în punte (fig. 14.13).

Unitatea dimeră conține trei perechi de atomi de clor neechivalenți.

Determinările de greutate moleculară, pe cale ebulioscopică în CCl_4 și CH_3NO_2, confirmă existența unor molecule dimere. O stare de asociere, atît în stare solidă cît și în soluții de CCl_4 și ciclohexan se poate interpreta și din studiile spectroscopice în ultraviolet și vizibil, ca și din spectrele IR și Raman.

În stare de vapori, pentaclorura este monomeră. Pe baza determinărilor din difracție de electroni s-a stabilit că molecula prezintă o structură de bipiramidă trigonală, fiecare atom de niobiu fiind înconjurat de cinci atomi de clor echidistanți. Distanța interatomică $Nb \longleftrightarrow Cl = 2,29 \pm 0,03$ Å. Energia de legătură Nb—Cl, calculată din entalpia de formare, este de 98 kcal/mol.

Studiile de rezonanță nucleară de cuadrupol au indicat un grad covalent vizibil în legătura $Nb \longleftrightarrow Cl$. Orbitalele de legătură ale pentaclorurii sînt probabil orbitale hibride *s p d* .

Pentaclorura de niobiu se topește la 204°,5 și fierbe la 247,4 ± 0,°1 (760 Torr).

Față de umiditate este foarte sensibilă, descompunîndu-se rapid cu degajare de HCl; în prezență de o cantitate mai mare de apă se separă $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$. Cu hidrogen la cald rezultă cloruri inferioare, iar cu oxigenul formează $NbOCl_3$ chiar deasupra punctului de topire.

Se dizolvă în acizii fluorhidric, clorhidric și sulfuric concentrați.

Pentaclorura se dizolvă ușor în alcooli, eter, benzen, tetraclorură de carbon etc. Cu unii solvenți (eteri, tioeteri, cianură de alchil etc) formează aducți (*Djordjevic*, *Katovic*, 1970).

Metale ca Zn, Cd, Al, Nb sau amalgamul de sodiu, o reduc în funcție de temperatură și presiune, la cloruri inferioare. Cu zinc în exces, ca și cu magneziu se obține niobiu metalic. Ca și NbF_5, pentaclorura de niobiu este puternic electrofilă; se comportă ca un catalizator de tip Friedel-Crafts.

Prin încălzire la 250°—260°, cu un mare exces de NH_4Cl, se obține (după purificare în vid la 325°) o substanță cristalină galben brună, care este un polimer $(NbNCl_2)n$.

Oxocloruri de niobiu. În literatură se menționează următorii compuși: $NbOCl_2$, $NbOCl_3$, NbO_2Cl, $Nb_4O_9Cl_2$ și Nb_3O_7Cl, în care primul derivă de la starea de oxidare IV, iar ceilalți patru dela starea de oxidare V.

Oxodiclorura de niobiu, $NbOCl_2$, se prepară din reacția între Nb, Nb_2O_5 și $NbCl_5$ în tub închis la 370°—350°; oxodiclorura rezultată este transportată în zona mai rece a tubului, după reacția reversibilă:

$$NbOCl_2(s) + NbCl_5(g) \rightleftharpoons NbOCl_3(g) + NbCl_4(g)$$

$NbOCl_2$ mai rezultă prin reducerea oxotriclorurii de niobiu cu $SnCl_2$ în curent de argon, temperatura fiind ridicată, din cînd în cînd, pînă la 450° și apoi menținută constant.

Oxodiclorura se prezintă sub formă de cristale mici negre; are o structură stratificată cu legături prin oxigen și clor, atomii de clor formînd planul ecuatorial al octaedrului, iar cele două colțuri de deasupra și de dedesubt, fiind ocupate de oxigen. Poliedrii învecinați sînt uniți împreună sub formă de catene prin muchii comune. Printr-o înlănțuire în plus a poliedrilor rezultă catene lineare (—Nb—O—Nb—O), care prin atomii de clor comuni formează straturi bidimensionale. Existența, în spectrul IR, a unei benzi intense largi, la 600 pînă la 900 cm^{-1}, indică deasemenea prezența catenelor infinite (—Nb——O—Nb—O—).

Oxodiclorura de niobiu este diamagnetică, corespunzător existenții legăturilor Nb—Nb.

Prin ședere îndelungată la aer, nu suferă o transformare vizibilă, însă prin încălzire în aer se obține $NbOCl_3$, care sublimă și un rezidiu alb. Prin încălzire, în gaz inert, peste 600° are loc o descompunere, cu degajare de $NbCl_5$ și formare de $Nb_3O_7Cl \cdot HCl$-2 *n* și H_2SO_4—2 *n*, n-au nici o acțiune chiar la fierbere.

Prin încălzire în curent de clor trece la 280°, în $NbOCl_3$ de culoare albă.

Oxotriclorura de niobiu, $NbOCl_3$, se poate obține fie din pentaoxid prin clorurare, fie prin oxidarea pentaclorurii sau din reacția dintre pentaoxid și pentaclorură, datorită faptului că în pentaclorură pot fi înlocuiți foarte ușor doi atomi de clor printr-un atom de oxigen.

Din determinările de densitate de vapori rezultă că $NbOCl_3$ în stare gazoasă este monomeră. La încălzire, oxotriclorura de niobiu nu se topește, însă poate fi sublimată la 200°, fie în vid sau în curent de oxigen; la temperaturi mai puțin ridicate se descompune. Habitus-ul cristalin al oxotriclorurii de niobiu variază foarte mult cu condițiile de preparare, în special cu temperatura la care este condensată.

Aspectul fibros sau de ace fine mătăsoase se datorează structurii cristaline, care constă din lanțuri de grupe $(NbOCl_3)_2$, unite prin legături Nb—O—Nb, lanțuri lineare infinite de-alungul axei *c* a cristalului (fig. 14.14).

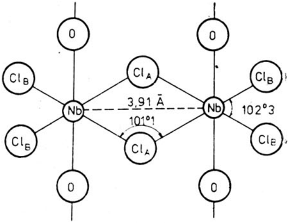


Fig. 14.14. Structura oxotriclorurii $NbOCl_3$

Oxotriclorura de niobiu are o rețea de simetrie tetragonală cu $a = 10{,}87$, $c = 3{,}96$ Å și 4 unități $NbOCl_3$ în celula elementară.

Prin sublimare în tub închis rămîne, în cantitate mică, Nb_3O_7Cl ,sub forma unui produs alb; la temperatură de 400°, rezidiul constă din Nb_2O_5:

$$7NbOCl_3(g) \rightleftharpoons Nb_3O_7Cl(s) + NbCl_5(g)$$

$$5NbOCl_3(g) \rightleftharpoons 3NbCl_5(g) + Nb_2O_5(s)$$

Oxotriclorura se dizolvă în apă cu o ușoară opalescență; este insolubilă în benzen, tetraclorură de carbon și cloroform, dar se dizolvă în esteri, cetone și amine, avînd loc, în timp, o solvoliză.

Dioxoclorura de niobiu, NbO_2Cl nu a fost observată ca o fază de echilibru în sistemul Nb_2O_5—$NbCl_5$, la temperaturi între 200° și 430°. Acest compus ar rezulta prin acțiunea acidului clorhidric gazos asupra pentaoxidului încălzit, ca produs de hidroliză a $NbOCl_3$ formată sau ca produs secundar în reacția dintre Nb_2O_5 și clor. În stare solvatată se obține, în anumite condiții, din reacția dintre $NbCl_5$ și N_2O_4 în solvenți ionizanți.

Dioxoclorura este o substanță amorfă brună, relativ inertă din punct de vedere chimic.

Prin încălzire în aer se degajă clor și rămîne Nb_2O_5. Încălzită (350°—20°) în tub închis, în care s-a făcut vid, se descompune în Nb_3O_7Cl și $NbOCl_3$.

Nu este atacată de apă, amoniac, acid azotic concentrat, dar se descompune în soluții concentrate fierbinți de H_2SO_4 și MOH.

Nonaoxodiclorura de tetraniobiu, $Nb_4O_9Cl_2$, rezultă prin hidroliza oxotriclorurii la 350° pînă la 550°, sub forma unei pulberi cenușii.

Heptaoxoclorura de triniobiu, Nb_3O_7Cl, rezultă, în cantitate mică, la descompunerea termică a oxotriclorurii.

Se prepară prin încălzirea, la 600°, a pentaoxidului de niobiu anhidru cu un exces de $NbOCl_3$, în tub de cuarț în care s-a făcut vid; Nb_3O_7Cl este transportată termic, după reacția:

$$Nb_3O_7Cl(s) + 4NbCl_5(g) \rightleftharpoons 7NbOCl_3(g) \ (610°—580°)$$

în porțiunea rece a tubului de reacție, unde se depune sub formă de monocristale, care sînt incolore în prezență de oxigen sau clor și albastre în absența agentului oxidant.

Prin acțiunea hidrogenului la 300°—380°, cristalele incolore devin albastre.

Indiferent de culoare, preparatele obținute nu diferă vizibil în ce privește proprietățile.

Pe baza determinărilor roentgenografice s-a stabilit că Nb_3O_7Cl are o simetrie rombică ($a = 10,88$, $c = 3,84$ Å, $z = 4$). Toți atomii de niobiu sînt înconjurați octaedric (deformat) și anume unii de către 5 atomi de oxigen și un atom de clor, iar alții de 6 atomi de oxigen, rezultînd o structură tridimensională, în care există lanțuri infinite de octaedrii, care se leagă prin muchii și prin colțuri comune. Cristalele de Nb_3O_7Cl sînt transparente și puternic refringente.

Acest compus este stabil la aer și nu este hidrolizat vizibil de apă. Prin încălzire în aer sau în vid, se elimină $NbOCl_3$; încălzit în HNO_3 *conc.* la 200°, în tub închis cedează foarte puțin clor.

Combinațiile cu bromul. După diferitele date din literatură, cu privire la sistemul niobiu-brom, ar exista următoarele faze:

$$NbBr_2, NbBr_{3\pm x}, NbBr_4, NbBr_5.$$

Dibromura de niobiu, $NbBr_2$, a fost obținută pînă acum numai prin reducerea pentabromurii cu hidrogen, în descărcări electrice. Se prezintă sub formă de cristale negre, strălucitoare, aproape nehigroscopice. Este greu solubilă în apă.

Faza Nb_6Br_{14}, în stare anhidră nu există spre deosebire de clorura respectivă; din produșii de reacție ai pentabromurii cu aluminiu s-a putut extrage cu apă ionul $(Nb_6Br_{12})^{2+}$ (randament pînă la 35%). Totuși roentgenografic nu s-a putut identifica compusul Nb_6Br_{14}.

Hidratul $Nb_6Br_{14} \cdot 8(7)\ H_2O$, a fost obținut, cu randament mic, prin reducerea pentabromurii cu cadmiu. Reducerea pentabromurii cu aluminiu la cald în tub Pyrex închis, după ce s-a făcut vid, duce la produși, care după extragerea cu apă și concentrarea, la 40—50°, a soluției apoase, astfel obținute, depun cristale negre de $Nb_6Br_{14} \cdot 8\ H_2O$. Acestea sînt spălate cu apă și eter, iar apoi uscate la aer. Substanța este extrem de puțin solubilă în apă și alcool și insolubilă în solvenți nepolari.

Prin trecerea unui curent de HCl printr-o soluție saturată de $Nb_6Br_{14} \cdot 8\ H_2O$ se obține $(Nb_6Br_{12})Cl_2 \cdot x\ H_2O$.

Tribromura de niobiu, cu compoziția $NbBr_3$, a fost obținută de *Brubaker* și *Young* (1951) prin acțiunea hidrogenului asupra vaporilor de pentabromură de niobiu la 500°. Mai tîrziu însă s-a constatat că, întocmai ca și *triclorura de niobiu*, acest compus are un domeniu de omogenitate care se extinde de la $NbBr_{2,67}(Nb_3Br_8)$ pînă la $NbBr_{3,03}$ (din determinările de raze *X*).

Acest compus se prepară prin acțiunea niobiului metalic asupra vaporilor de pentabromură de niobiu la 450°. în tub închis; $NbBr_x (x \sim 3)$ formată este transportată apoi, pe baza reacției chimice: $NbBr_x(s) + (4-x)\ NbBr_5(g) \rightleftharpoons (5-x)\ NbBr_4(g)$ în jumătatea goală a tubului, menținută la 400°. După răcirea tubului, se îndepărtează prin sublimare, la 250°, bromurile superioare, care se condensează, la temperatura obișnuită, în cealaltă jumătate a tubului care este goală.

Compoziția fazei cristaline omogene rezultate depinde de cantitățile de niobiu și pentabromură folosite la prepararea precum și de temperatură. Preparate cu compoziția $NbBr_{2,67}$ rezultă prin acțiunea Nb asupra $NbBr_5$, la mijlocul tubului de reacție, în timp ce capetele sînt încălzite la 400°(Nb) respectiv 280°; în cazul unui gradient de temperatură de 520→350° se obține $NbBr_{3,04}$. În timp ce faza $NbBr_{3,04}$ este sensibilă la umiditate, din contră faza $NbBr_{2,67}$ (Nb_3Br_8) poate fi manipulată în aer. Variind condițiile de lucru se pot obține produși cu raporturi Br/Nb, cuprinse între aceste limite ale domeniului de omogenitate. Produșii conțin totdeauna și ceva $NbBr_4$, care însă poate fi separată ușor, datorită volatilității mai mari.

Nb_3Br_8 sub formă de cristale negre, poate fi obținută prin reducerea pentabromurii cu zinc la 550°—600°, ridicînd încet temperatura pînă la valoarea finală, pentru a evita presiuni prea ridicate. Ca produs secundar rezultă $ZnBr_2$, care poate fi îndepărtată prin tratare cu apă a produsului de reacție, deoarece Nb_3Br_8 este foarte inertă.

Pe baza studiilor de raze X, s-a dedus că, indiferent de formă și compoziție produșii obținuți au aceiași structură. Deplasările mici ale liniilor, din debyeograme indică în mod clar o funcție continuă de compoziție, în cadrul domeniului de omogenitate. (Astfel pentru $NbBr_{2,67}$: $a = 7,23 \pm 0,01$, $c = 12,93 \pm 0,05$ Å; $z = 6$, iar pentru $NbBr_{3,04}$: $a = 7,26 \pm 0,01$, $c = 12,94 \pm 0,05$ Å, $z = 6$).

Produșii preparați la 400°—450°, cum s-a descris mai înainte, constau din α—Nb_3Br_8 ($NbBr_{2,67}$), care este întru totul analoagă cu α—Nb_3Cl_8; are o structură stratificată de tip CdI_2.

Încălzită, la 390°—400°, în vid (10^{-4} Torr) începe să sublimeze; este posibil ca și în cazul triclorurii, în acest proces să aibă loc o disproporționare cu formare de $NbBr_4$, care apoi, la temperaturi mai joase să se descompună cu separare de $NbBr_3$. Încălzită în aer formează $NbOBr_3$ volatilă și rămîne Nb_2O_5.

Este insolubilă în apă, HCl (3 *n*-12 *n*) chiar la 100°, în schimb este atacată de HNO_3 6n la 100° cu degajare de brom și de H_2SO_4 concentrat chiar la 25° cu degajare de SO_2 și brom, rezultînd $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$. Este insolubilă în solvenți organici (alcool, eter, acetonă, benzen etc).

Dacă, în schimb, se încălzesc la 550°, cantități stoichiometrice de niobiu și $NbBr_5$ (sau foiță de niobiu și brom) în tub închis, iar produsul rezultat este purificat și cristalizat prin reacție de transport chimic ($Nb_3Br_8(s) + 4NbBr_5(g) \rightleftharpoons 7NbBr_4$, 800°→760°) rezultă β-Nb_3Br_8, sub formă de plăcuțe hexagonale, negre strălucitoare, avînd o simetrie hexagonal romboedrică ($a = 7,080$, $c = 38,975$ Å; $c/a = 5,505$, $z = 6$). Structura diferă de aceea a α—Nb_3Br_8 (analoagă cu Nb_3Cl_8) prin modul de aranjare a straturilor succesive de atomi Br—Nb—Br. În fiecare strat, însă, trei goluri octaedrice vecine formate de anionii de brom sînt ocupate de atomi de niobiu, care sînt deplasați unul către altul, față de centrele golurilor octaedrice, încît formează grupe trigonale de atomi de niobiu. În aceste grupe distanța Nb—Nb este de 2,88 Å, ceeace vine în sprijinul ipotezei unei legături metal-metal între atomii de niobiu, care constituie grupele Nb_3.

Paramagnetismul slab, la temperatură joasă, și care depinde foarte puțin de temperatură, se poate explica prin interacții suplimentare.

În general β-Nb_3Br_8 este foarte rezistentă din punct de vedere chimic; astfel, probele cristaline nu se modifică în aer nici după cîteva săptămîni. Nu reacționează cu apa și acizi diluați.

Cu niobul metalic nu reacționează la $t \geqslant 680°$, în schimb însă în topituri de halogenuri alcaline, este redusă la compuși ternari, care conțin grupe $[Nb_6Br_{12}]$.

Tetrabromura de niobiu, $NbBr_4$, se poate prepara prin reducerea pentabromurii cu niobiu metalic, în tub închis, încălzind la 300°, capătul în care se află Nb și la 200°, celălalt în care se găsește $NbBr_5$; la acelaș rezultat se ajunge folosind temperaturile 410° (Nb) și 350° ($NbBr_5$). Tetrabromura de niobiu, se depune sub formă de cristale în zona medie a tubului. În schimb, dacă temperatura superioară crește pînă la 450°, nu se mai obține $NbBr_4$ ca produs al reacției, ci o bromură inferioară. În stare aproape pură poate fi obținută tetrabromura prin încălzirea la 250° a unui amestec intim de $NbBr_5$ și Al (95% din cantitatea stoichiometrică). Printr-o sublimare, de la

220° la temperatura obişnuită, se îndepărtează excesul de $NbBr_5$ şi tribromura de aluminiu rezultată.

Tetrabromura se prezintă sub formă de cristale brun-închis pînă la negru. Din determinările de raze X rezultă că are o celulă elementară rombică, care conţine patru unităţi $NbBr_4$ ($a = 8{,}60$, $b = 9{,}31$, $c = 7{,}19$ Å). Densitatea calculată de 4,77 g/cm³ este în bună concordanţă cu cea determinată picnometric (4,65 g/cm³).

Determinările magnetice la temperaturi cuprinse între −196° şi +25°C, au arătat că tetrabromura este diamagnetică, corespunzînd existenţei în reţea a unor legături slabe Nb—Nb.

Tetrabromura este foarte sensibilă faţă de umiditatea din aer, devenind delicvescentă.

În apă se dizolvă cu o culoare brună închis, soluţia avînd o reacţie puternic acidă, din cauza hidrolizei, care nu poate fi retrogradată prin acidulare; la aer soluţiile se oxidează repede. În acid clorhidric diluat se dizolvă cu o culoare albastră închis, dar prin expunerea la aer soluţia se decolorează, datorită trecerii niobiului în stare de oxidare V.

Tetrabromura formează o serie de aducţi cu baze organice (tetrametiletilendiamină, piridină, picolină, bipiridil şi fenantrolină).

Pentabromura de niobiu, $NbBr_5$, poate fi preparată pe mai multe căi:

— Prin acţiunea vaporilor de brom, diluaţi cu un gaz inert (argon sau azot), perfect uscat şi fără oxigen, asupra niobiului metalic la aproximativ 500°, în tub deschis. Reacţia poate avea loc şi în tub închis, în formă de L; în ramura scurtă perpendiculară se află excesul de brom, la temperatura obişnuită, în timp ce în ramura orizontală lungă se găseşte niobiul metalic, încălzit la 400—450°. Pentabromura formată, se depune la extremitatea rece a tubului orizontal;

— Prin acţiunea acidului bromhidric gazos, uscat, asupra niobiului metalic, încălzit la 450°, cînd însă se obţine un amestec de $NbBr_3$ şi $NbBr_5$. La temperaturi mai joase se formează $NbBr_5$ pură, însă în cantitate mică, aşa încît metoda aceasta nu este recomandabilă;

— Prin încălzirea la 700°—800°, a unui amestec intim de Nb_2O_5 şi cărbune, într-un curent de gaz inert (azot sau bioxid de carbon perfect uscate şi fără oxigen) încărcat cu vapori de brom;

— Din Nb_2O_5 şi CBr_4, în exces, în tub închis încălzit la temperaturi diferite (350°—150°), condiţii în care nu se obţine şi oxotribromură;

— Din Nb_2O_5 şi $AlBr_3$ în mare exces, la 200° în tub închis, în care s-a făcut vid; pentabromura este apoi sublimată în vid la 220°—240°;

— Prin acţiunea tribromurii de bor asupra pentaclorurii de niobiu, se obţine $NbBr_5$ pură, cu un randament aproape cantitativ. Pentabromura este purificată prin sublimare (de trei ori) la 145° în vid (10^{-4} Torr).

După condiţiile de obţinere, pentabromura cristalizează sub formă de ace, plăcuţe respectiv prisme; culoarea variază după gradul de divizare, de la galben auriu la roşu-brun, pînă la negru (cu luciu metalic). Se topeşte la 267° ± 1°,0 şi fierbe la 361,6° ± 0°,1.

În stare gazoasă pentabromura este monomeră. Pe baza determinărilor de difracţie de electroni s-a stabilit că molecula are o structură trigonal-bipiramidală, cu cinci atomi de brom echidistanţi, în jurul atomului de niobiu

central, la distanța Nb ⟷ Br = 2,46 ± 0,03 Å. Datorită isomorfismului dintre $NbBr_5$ și $NbCl_5$, ambele avînd o structură cristalină asemănătoare, se poate presupune că în rețeaua pentabromurii solide există ca și în cazul $NbCl_5$, grupe dimere Nb_2Br_{10}. În concordanță cu aceasta pot fi interpretate spectrele IR și Raman.

Pentabromura este foarte higroscopică și fumegă la aer umed. Apa o descompune cu degajare mare de căldură.

Prin încălzire, în curent de hidrogen, pentabromura este redusă la tribromură; cu oxigenul reacționează la 150°—160° formînd $NbOBr_3$.

Deoarece se aseamănă cu $NbCl_5$, în ce privește tendința de a accepta electroni, precum și comportarea solvolitică, dă aproape în toate cazurile, aceleași reacții cu substanțe organice (alcooli, eteri, tioeteri, baze cu azot etc).

Oxobromuri de niobiu. Din datele existente în literatură se cunosc următorii compuși: $NbOBr_2$, $NbOBr_3$ și NbO_2Br.

Oxodibromura de niobiu, $NbOBr_2$ are aceiași structură ca și compusul respectiv cu clor (v. pag. 887), cu mici variații în ce privește distanțele interatomice.

Oxotribromura de niobiu, $NbOBr_3$, se obține sub forma unui sublimat galben-portocaliu, dacă se trece un curent de azot, saturat cu vapori de brom peste un amestec de Nb_2O_5 și cărbune, încălzit la 540°. În mod mai avantajos se poate prepara prin trecerea unui curent uscat de oxigen peste pentabromura dispersată pe vată sticlă, încălzită la 150°. O altă metodă de preparare se bazează pe reacția dintre Nb_2O_5 și CBr_4 (în raportul 1:3) la 200°, în tub închis, cu un randament aproape teoretic. Purificarea se face prin sublimare la 230°—250° în vid (10^{-3} Torr).

Oxotribromura de niobiu este o substanță cristalină galben-brună, care fumegă la aer umed. Nu este izomorfă cu $NbOCl_3$, însă banda intensă și largă de la 755 cm^{-1} din spectrul IR, indică că întocmai ca în oxotriclorură există legături în punte (—Nb—O—Nb—O—).

Din reacția cu acetil acetonă uscată se obține NbOBr $(acac)_2$, în care se păstrează legăturile în punte din $NbOBr_3$.

Prin încălzire, în vid, cu KBr se obțin compușii $KNbOBr_4$ și K_2NbOBr_5.

Dioxobromura de niobiu, NbO_2Br, se obține probabil ca și NbO_2I (*Schäfer*, 1965).

Combinațiile cu iodul. Studiile mai noi (Schäfer și colaboratori, 1966—1967; *Corbett* și colab., 1968) în sistemul Nb—I, pe bază de analiză termică și cercetări roentgenografice, au stabilit existența numai a următoarelor faze: NbI_5, $NbI_4(\alpha, \beta, \gamma)$, $Nb_3I_8(\alpha, \beta)$ și Nb_6I_{11}.

Existența unor ioduri inferioare cu compoziția NbI_2 și $NbI_{2,33}$ sau $NbI_{2,5}$ este foarte puțin probabilă.

Hexaniobiuhendecaiodura, Nb_6I_{11}, a fost obținută simultan și independent de două grupuri de cercetări (1966), fie prin descompunerea termică a β—Nb_3I_8 la 730°—750°, în argon la o presiune de o atmosferă, fie prin reducerea iodurilor superioare cu niobiu metalic, între 800° și 1000°.

Această subiodură poate fi obținută sub formă de cristale, foarte bine formate, negre strălucitoare, încălzind 2g NaI, 0,2 g β—N_3I_8 și 0,12 g foiță de Nb (de 0,06 mm grosime) la 860°, timp de 90 minute și răcind apoi la 550° în timp de 45 minute (fig. 14.15).

Din determinările de raze X pe monocristale s-a stabilit că această substanță are o simetrie rombică, cu constantele reticulare $a = 11,299 \pm 0,005$, $b = 15,309 \pm \pm 0,005$, $c = 13,558 \pm 0,005$ Å; $z = 4$.

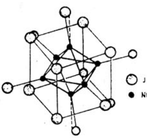


Fig. 14.15. Structura unității structurale $[Nb_6J_8]$ din Nb_6J_{11}.

Structura acestei ioduri conține grupa structurală complexă $[Nb_6I_8]$, în care cei 6 atomi de Nb sînt aranjați octaedric în jurul centrului de simetrie, iar cei 8 atomi de iod se află simetric deasupra fețelor octaedrului, formînd la rîndul lor un cub, în mijlocul fețelor căruia sînt aranjați atomii de niobiu. Aceste unități Nb_6I_8 sînt legate octaedric, de alte șase grupe similare, prin atomi de iod, extinzîndu-se radial în afară, din vîrfurile octaedrului Nb_6. De aceea formula poate fi scrisă astfel $[Nb_6I_8]I_{6/2}$. Grupa Nb_6 din rețeaua compusului Nb_6I_{11} conține formal 19 electroni și corespunzător numărului impar de electroni, acest compus este paramagnetic (la 2—90°K, $\mu = 2,24$ M.B., iar la T > 300°K, $\mu = 4,05$ M.B.) S-a presupus că la temperaturi joase, electronii de legătură ai octaedrului Nb_6, au spinii împerechiați, cu excepția unui electron rămas; chiar sub temperatura obișnuită are loc o decuplare a unei perechi de electroni, astfel că la temperaturi mai ridicate s-a găsit numai momentul de spin a trei electroni impari (4,05 în loc de 3,87 M.B.).

Din studiile termogravimetrice, în atmosferă de argon (1 atm.) s-a constatat că, deasupra temperaturii de 800°, Nb_6I_{11} se descompune în Nb, NbI_4 și I_2.

Această iodură este insolubilă atît în apă, solvenți organici (alcooli, eteri, benzen, acetonă, tetraclorură de carbon, piridină, DMSO, DMF) ca și în acizi minerali —$2n$. Este descompusă de HNO_3 concentrat, la temperatura obișnuită și de H_2SO_4 concentrat la cald. Nb_6I_{11} absoarbe hidrogen la 300° și presiune normală pînă ajunge la compoziția Nb_6HI_{11}, păstrîndu-se aspectul și rețeaua rombică cu unitățile structurale complexe $[Nb_6I_8]$ și variind numai foarte puțin constantele rețelii.

La acelaș compus se poate ajunge și prin reducerea iodurilor α și β Nb_3I_8 cu hidrogen la 500—520°. Din determinările de difracție de neutroni pe Nb_6I_{11}, hidrogenată și deuterată, s-a dovedit că hidrogenul se găsește, în golul octaedric, în interiorul grupelor $[Nb_6I_8]$. O pătrundere directă a atomilor de hidrogen, în octaedrul Nb_6, nu pare posibilă din motive sterice, însă venind în contact cu grupa $[Nb_6I_8]$, hidrogenul ar putea ceda electronul său, atomilor de iod și să ajungă, ca proton, în interiorul grupei. În acest caz, în procesul de absorbție grupa—$[Nb_6I_8]$ întreagă reacționează ca *o unitate structurală moleculară*. Ca și în cazul compusului inițial $[Nb_6I_{11}]$ și în Nb_6HI_{11}, octaedrii Nb_6 sînt deformați.

În sprijinul acestei explicații, privind reacția dintre Nb_6I_{11} și hidrogen, vine comportarea magnetică a compusului, deoarece, în timp ce Nb_6I_{11}, cu 19 electroni de valență pentru fiecare grupă Nb_6, este paramagnetică, compusul Nb_6HI_{11}, cu 20 electroni de valență este diamagnetic, la temperatră joasă, deci toți electronii au spinii împerechiați. La temperaturi mai ridicate însă se observă o comportare magnetică foarte asemănătoare. Astfel la 300°C, apare și în $NbHI_{11}$ o decuplare a perechilor de electroni, în interiorul

unităților structurale, cu ocuparea unor stări excitate de multiplicitate mai înaltă și de aceea deasupra acestei temperaturi Nb_6HI_{11} devine net paramagnetică.

Hidrogenul, care se găsește în interiorul grupei structurale este foarte strîns legat și nu este cedat nici chiar la 500° în vid (10^{-5} Torr), cînd substanța începe să se descompună.

Triiodura de niobiu. Se cunosc trei faze diferite cu o compoziție apropiată de I/Nb $\sim$ 3.

Prin acțiunea vaporilor de iod asupra niobiului la temperatura t $>$ 600° se obțin produși cu o compoziție $NbI_{3,2}$ corespunzătoare limitei inferioare. NbI_3 stoichiometrică rezultată din reacția dintre niobiu și iod (în cantități corespunzătoare) în tub închis, la 580°—600°, în vid, sau prin încălzirea iodurilor superioare (NbI_5, NbI_4), la 425°—430°, în vid și condensînd vaporii de iod degajați. Astfel, prin încălzirea NbI_5, la 243° în vid se obține un produs cu I/Nb = 2,97, iar prin încălzirea îndelungată la 250, un compus cu I/Nb = = 3,07. Din punct de vedere roentgenografic ambele sînt identice.

Se menționează formarea unei faze stoichiometrice NbI_3, cu o structură tip TiI_3, care este foarte ușor hidrolizată.

α-Triniobiuoctaiodura, Nb_3I_8, se obține ca rezidiu la descompunerea termică a iodurilor superioare, precum și ca produs primar al reacției dintre iod sau ioduri superioare și niobiu, în exces, la 400°—500°, în tub închis.

Sub forma unui sublimat, rezultă, prin încălzirea, în tub închis, la 400°—490° a unor produse cu I/Nb = 2,67—3. α-Triniobiuoctaiodura are aceiași structură ca și Nb_3Cl_8 (v. pag. 883) și este diamagnetică. Din studiile roentgenografice nu rezultă că ar forma o soluție solidă cu γ-NbI_4. La temperatura de aproximativ 513° se descompune încet, trecînd în β—Nb_3I_8 și o topitură bogată în iod (I/Nb $\sim$ 4,4). α-Triniobiuoctaiodura este stabilă în aer, la temperatura obișnuită, timp de mai multe zile. Este insolubilă în apă și acid clorhidric concentrat, dar se dizolvă în HNO_3 diluat.

β-Triniobiuoctaiodura, β-Nb_3I_8, este modificația de temperatură ridicată, care se obține prin încălzirea la 550°, într-o fiolă de cuarț, în vid, a produsului rezultat la 450° din cantități stoichiometrice de Nb și I și purificare prin reacție de transport chimic (ca și β-Nb_3Br_8).

Acest compus se mai formează prin descompunerea termică a iodurilor superioare în tub închis, în vid, încălzit la temperaturi (525—600°) $\longrightarrow$ 40°.

Se prezintă sub formă de plăcuțe negre, avînd o structură hexagonal-romboedrică, asemănătoare cu β-Nb_3Br_8, distanța Nb $\longleftrightarrow$ Nb, în grupele trigonale Nb_3 fiind de 3,00 Å (v. pag. 890) și este diamagnetică.

În curent de argon (la presiune de 1 atm.), începe să se descompună la 500°, reacția avînd loc repede la 730°—750°, cînd rezultă în primă etapă Nb_6I_{11}:

$$13Nb_3I_8(s) \longrightarrow 4Nb_6I_{11}(s) + 15NbI_4(g)$$

care a fost identificată analitic și roentgenografic.

În a doua etapă a descompunerii se suprapun reacțiile:

$$4Nb_6I_{11}(s) \longrightarrow 13Nb(s) + 11NbI_4(g)$$

$$Nb_6I_{11}(s) \longrightarrow 6Nb + 5{,}5I_2(g)$$

Păstrată cîteva zile la aer nu se observă nici o schimbare. De asemenea nu are loc nici o reacție cu apa, iar cu HCl la cald și HNO_3 diluat reacționează încet.

Tetraiodura de niobiu, NbI_4 există în trei modificații, α, β și γ.

Modificația α, se prepară prin încălzirea la 270° a pentaiodurii de niobiu, care se găsește la unul din capetele unui tub închis în care s-a făcut vid, în timp ce iodul se condensează la celalt capăt (care este menținut la ~ 35°) la o presiune de 0,8 Torr. La temperatura de 300°, tetraiodura se obține sub formă de plăcuțe hexagonale și ace fine cenușii cu aspect metalic.

α-NbI_4 pare să nu fie izomorfă cu $NbCl_4$ și $NbBr_4$. Din determinările reoentgenografice rezultă că are o simetrie rombică ($a = 7{,}67 \pm 0{,}02$, $b = 13{,}23 \pm 0{,}02$, $c = 13{,}93 \pm 0{,}02$ Å) celula elementară conținînd 8 unități NbI_4. Structura are la bază o aranjare hexagonal compactă distorsionată a atomilor de iod; o pătrime din golurile octaedrice sînt ocupate cu atomi de niobiu, astfel încît se formează, paralel cu axa *a*, lanțuri infinite de octaedri NbI_6, cu muchii comune.

În acești octaedri, atomii de niobiu din catenă sînt deplasați cîte doi cu cîte 0,26 Å, din centrele octaedrilor, astfel încît rezultă unități structurale (Nb_2I_8), cu distanța $Nb \longleftrightarrow Nb = 3{,}31$ Å.

Din datele structurale ca și din diamagnetismul compusului, rezultă, fără îndoială, că și în acest caz există legături slabe metal-metal (între perechile de atomi de Nb), datorită unei acoperiri directe a orbitalelor d_{xy} învecinate, a electronilor niobiului. Cum toți atomii de niobiu au o înconjurare identică, se poate atribui, în mod evident, niobiului, în α-NbI_4, starea de oxidare 4.

α-Tetraiodura de niobiu este extraordinar de sensibilă față de oxigen și umiditate. În apă se dizolvă cu o culoare brună, iar în HCl cu o culoare albastră. În general, se comportă asemănător cu $NbBr_4$ față de substanțe organice, cu excepția că nu reacționează cu trifenilfosfină în benzen, și că dă un compus definit cu tiouree.

β-Tetraiodura de niobiu, se formează prin transformarea α-NbI_4 la 348°, după cum rezultă din analiza termică și măsurătorile de tensiune de vapori, transformare care, însă, n-a putut fi pusă în evidență roentgenografic.

γ-Tetraiodura de niobiu, se formează la 417°, din modificația β și rămîne stabilă, la răcire bruscă. Se prezintă sub formă de cristale, a căror culoare variază de la cenușiu la galben ca alama, și care se topesc incongruent la 503°, dînd Nb_3I_8 și o soluție solidă bogată în iod (~ $NbI_{4,4}$).

Structura γ-tetraiodurii derivă de la structura β-$TiCl_3$, în care numai trei pătrimi din pozițiile atomilor metalici sînt ocupate statistic cu atomi de niobiu.

La temperatura obișnuită, γ-NbI_4 este diamagnetică.

Pentaiodura de niobiu, NbI_5, se prepară cu un randament aproape cantitativ, din reacția la cald dintre niobiu și iod, în tub închis în care s-a făcut vid înalt. Jumătatea tubului, care conține iod (cu 20% în exces față de cantitatea stoichiometrică), puțin înclinată față de orizontală, este încălzită mai întîi la 180° și apoi la 250°, iar cealaltă jumătate, în care se află niobiul, este menținută la 300°.

Pentaiodura cristalizează în zona dintre cele două domenii de temperatură. Iodul reținut poate fi eliminat în vid (10^{-5} Torr) la temperatura obișnuită sau prin spălarea cu tetraclorură de carbon.

Pentru sinteza, după această metodă, se poate folosi și un tub, îndoit sub formă de V, închis după ce s-a făcut vid. Ramura cu niobiu este încălzită la 500°, iar cea cu iod (10—15% exces) la 180°. Resublimarea se face, în atmosferă de vapori de iod la 450°. Eliminarea excesului de iod se poate face prin înghețare cu aer lichid și apoi, după pulverizarea cristalelor de NbI_5, în vid înalt la temperatura obișnuită.

Pentaiodura se prezintă sub formă de cristale, cu luciu metalic, de culoarea alamei pînă la a bronzului.

Pe baza studiilor pe monocristale s-a stabilit că NbI_5 are o simetrie monoclină, rețeaua avînd la bază o aranjare hexagonal compactă a atomilor de iod, iar atomii de niobiu fiind repartizați în golurile octaedrice ale acestei aranjări.

Pentaiodura este înrudită structural cu $NbCl_5$, dar nu este izomorfă cu aceasta. Pentaiodura este foarte sensibilă la aer umed, descompunîndu-se cu degajare de HI.

Prin încălzire cedează iod, rezultînd ioduri inferioare. Dacă este încălzită, în tub închis, cu niobiu metalic, rezultă sub 500°, α Nb_3I_8, iar la temperaturi mai ridicate β-Nb_3I_8.

Pentaiodura este insolubilă în sulfură de carbon, în hidrocarburi alifatice și în derivați halogenați ai hidrocarburilor. Cu alcoolul metilic și acetona reacționează ca și celelalte pentahalogenuri.

Oxoioduri de niobiu. Se cunosc următorii compuși: $NbOI_2$, $NbOI_3$, și NbO_2I.

Oxodiiodura de niobiu, $NbOI_2$, rezultă la descompunerea termică a $NbOI_3$ în vid înalt sau în analiza termogravimetrică, în atmosferă de argon. Pentru a o obține în stare cristalizată, se încălzește la 500°, în tub închis, un amestec de niobiu și iod, în cantități stoichiometrice, cu un exces de pentaoxid de niobiu. Oxoiodura de niobiu se separă în acealaltă jumătate a tubului de reacție, care este menținută la 450°, sub formă de cristale negre. Din determinările de raze X rezultă o structură stratificată ca și $NbOCl_2$ (v. pag. 887).

Oxoiodura de niobiu este stabilă față de aer, apă, HCl-2n, H_2SO_4-2*n* și HF concentrat. Cu apă regală dă $Nb_2O_5 \cdot x\,H_2O$.

Oxotriiodura de niobiu, $NbOI_3$, se prepară prin încălzirea, la 400°, în vid, a unui amestec de niobiu metalic cu iod și pentaoxid de niobiu (amîndouă în exces) la un capăt al unui tub închis, în timp ce capătul celălalt este menținut la 275°:

$$6Nb + 15I_2 + 2Nb_2O_5 \longrightarrow 10NbOI_3$$

Iodul care impurifică oxotriiodura este îndepărtat în vid la temperatura obișnuită.

Această iodură se prezintă sub formă de cristale aciculare (pînă la 8 mm lungime) negre și este diamagnetică. Prin încălzire în vid înalt începe să se descompună la 150°, după reacția:

$$2NbOI_3(s) \longrightarrow 2NbOI_2(s) + I_2(g)$$

descompunerea totală avînd loc la 300°, după 8 ore.

La aer hidrolizează repede dînd un produs final alb. Dacă este încălzită în aer, se formează întîi, în cantitate mică, un sublimat galben-brun și apoi are loc o degajare puternică de iod. Prin încălzire mai puternică, în curent de aer rămîne final Nb_2O_5. De asemenea se descompune cu apa, acid clorhidric diluat, acid azotic și hidroxid alcalin.

Dioxoiodura de niobiu, NbO_2I, se obține prin încălzirea în tub închis la 500° a unui amestec de niobiu, pentaoxid de niobiu și iod, în raportul 1:2:12,2 celălalt capăt al tubului fiind menținut la 475°. NbO_2I se separă sub formă de cristale aciculare roșii, care pot fi purificate prin reacție de transport chimic.

Este o substanță stabilă în aer, la temperatura obișnuită, însă dacă este încălzită, se descompune cu degajare de iod și trece în Nb_2O_5. Nu reacționează cu apa și acizi minerali la rece. În schimb la cald, acizii azotic și sulfuric concentrați o descompun cu degajare de iod. Este descompusă de asemenea de hidroxid de sodiu.

14.2.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

În cazul niobiului nu se cunosc săruri simple ca azotați, sulfați etc., iar compușii care au fost izolați sînt azotato- și sulfato-complecși, care conțin probabil punți nitrato și oxo.

Astfel, din reacția între pentaoxid de diazot (N_2O_5) lichid și pentaclorură de niobiu la + 30° care are loc cu degajare de gaz (probabil NO_2Cl), se obține, după evaporare în vid, un produs microcristalin voluminos, alb, care fumegă la aer și este imediat hidrolizat de apă rezultînd HNO_3 și $Nb_2O_5 \cdot x\, H_2O$.

Prin analiză s-a stabilit că are compoziția $NbO(NO_3)_3$. Acest compus mai poate fi preparat din acvooxidul $Nb_2O_5 \cdot x\, H_2O$, proaspăt precipitat și uscat în vid, prin tratare cu N_2O_5 lichid și evaporare în vid, după filtrare. În solvenți uscați ca benzen, eter etilic și tributil-fosfat este puțin solubil. Nu este volatil, iar dacă este încălzit în vid se descompune la aproximativ 120°.

După cum rezultă din determinările de raze X, acest compus are o celulă elementară-tetragonală cu $a = 11{,}92$, $c = 5{,}33$ Å; $c = 0{,}447$, aceste constante fiind cu puțin mai mari decît acelea ale compusului $NbOCl_3$.

În spectrul IR s-au găsit benzile caracteristice pentru $-ONO_2$ legat coordinativ, precum și o bandă puternică atribuită legăturii Nb—O.

În ce privește sulfații de niobiu, din studiul isotermelor de solubilitate, în sistemul $Nb_2O_5-SO_3-H_2O$, (la concentrații de SO_3 între 10 și 90%) la 100° și 200° s-a constatat că fazele solide, care se află în echilibru cu soluțiile saturate au compoziția: $Nb_2O_4SO_4$, $Nb_2O_3(SO_4)_2$, $Nb_2O_2(SO_4)_3$ și $Nb_2O(SO_4)_4$ *(Goroșenko* și *Andreeva*, 1963.)

În ce privește compusul $Nb_2O_3(SO_4)_2$ se pare că există, în două modificații, una albă și alta albastră. Deoarece aceasta din urmă se obține din prima, prin încălzire precaută, sub 500°, iar în spectrul IR se observă unele maxime de absorpție, care ar corespunde acelora ale $K_2S_2O_7$ și topiturilor de Nb_2O_5 în pirosulfat alcalin, se presupune că modificația albastră ar fi $Nb_2O_4S_2O_7$.

În lipsa unor determinări structurale și ținînd seamă de tendința niobiului (V) de a forma legături Nb—O, se presupune că sulfații menționați mai înainte, ar fi sulfato-complecși cu puțin oxo și grupe sulfat coordinate.

Din studiul sistemului $Nb_2O_5-(NH_4)_2SO_4-SO_3-H_2O$ s-a dedus existența unor sulfați dubli de niobiu și amoniu ca: $(NH_4)_3Nb(SO_4)_4$, $(NH_4)_6Nb_2O(SO_4)_7$, $NH_4NbO(SO_4)_2$, care se descompun repede în prezență de umiditate, cu excepția ultimului care este ceva mai stabil.

14.2.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Deși tendința niobiului de a forma combinații complexe este mult mai redusă decît aceea a vanadiului, mai ales că nu formează compuși simpli stabili, în stări de oxidare inferioară, totuși se cunosc o serie de compuși de coordinație, atît cu liganzi anorganici, cît și organici.

Se cunosc astfel o serie de halogeno- și oxohalogeno-complecși alcalini sau cu alte metale, dintre care cei mai importanți sînt fluoro-complecșii de tipul: K_2NbF_7 și $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (care sînt folosiți la obținerea metalului și la separarea de tantal). Aceștia pot fi obținuți din componenți în stare topită sau în soluție apoasă, dar în mod obișnuit se prepară prin adăugarea de hidrooxizi și fluoruri alcaline, în proporții corespunzătoare la o soluție de $Nb_2O_5 \cdot \cdot xH_2O$ în acid fluorhidric. Cloro și bromo-complecșii ($KNbCl_6$, K_2NbOCl_5, K_2NbBr_6, $M^I_2NbOBr_5$) sînt foarte sensibili față de aer și umiditate, descompunîndu-se repede.

Cu pseudo-halogeni (SCN^-, $SeCN^-$) se cunosc compuși, de exemplu de tipul: $KNb(SCN)_6$, $KNb(SCN)_6 \cdot 2CH_3CN$, $[(C_6H_5)_4As][Nb(SCN)_6]$, $KNb(SeCN)_6$.

Se cunosc oxalato-malonato- și tartrato complecși, ca de exemplu: $M^I_3NbO(C_2O_4)_3$ (M^I = Na, K), $M^I_3NbO(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$($M^I$ = Na,K, NH_4, R_6) $M^INbO_2(C_4H_4O_6) \cdot nH_2O$(Na, K).

Pentahalogenurile de niobiu, NbX_5(x = Cl, Br, I) sînt reduse de piridină, rezultînd combinații complexe de tipul NbX_4py_2, care sînt neelectroliți și pot exista în două forme (de ex. $NbBr_4py_2$ roșie și verde). Spre deosebire de acestea, pentafluorura dă cu piridină compusul $NbF_5 \cdot 2py$. Din spectrele IR și RMN, se presupune că acest compus ar fi de forma $[NbF_4py_4]^+[NbF_6]^-$.

Pentafluorura reacționează cu dimetilsulfoxid, dînd aductul $NbF_5 \cdot \cdot 2(CH_3)_2SO$, pe cînd pentaclorura și pentabromura dau compuși care derivă de la oxotrihalogenuri și care, după spectrul IR, par să fie polimeri.

Cu dimetilformamida, se obține compusul $NbF_5 \cdot 2CH_3H_7NO$, care după spectrul RMN ar fi de forma $[NbF_4(C_3H_7NO)_4]^+[NbF_6]^-$.

Din reacția, în atmosferă de argon, între NbX_5(X = F, Cl, Br) și bipiridil ($C_{10}H_8N_2$) în exces, în benzen, se obțin compuși de tipul $NbX_5 \cdot C_{10}H_8N_2$.

În schimb prin refluxarea $NbCl_5$ cu fenantrolină în CH_3CN sau prin încălzirea cu bipiridil în n-cianură de propil, are loc reducerea Nb^V la Nb^{IV} și se obțin compușii $NbCl_4 \cdot L$(L = fenantrolină, resp. bipiridil). Compuși de forma NbX_4.phen și $NbX_4 \cdot$bipy se obțin și din NbX_4(X = Cl, Br, I) și liganzii respectivi într-un amestec de $CHCl_3$ și CH_3CN, prin agitare și refluxare, în atmosferă de azot, sau în vid. S-au preparat compuși cu dimetilformamida de la NbX_4 (X = Cl, Br, I), de tipul $NbX_4 \cdot 2C_3H_7NO$. În timp ce din spectrul

IR nu se poate conchide asupra configurației geometrice, spectrul RES corespunde formei trans.

Din reacția între o soluție de $Nb_6Cl_{14} \cdot 8\ H_2O$ în alcool și o soluție alcoolică saturată de piridină sau derivați de piridină, se obțin compuși de tipul $[Nb_6Cl_{12}]Cl_2 \cdot 4L$.

Compuși de acelaș tip se obțin și cu dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, trifenilfosfinoxid și trifenilarsinoxid.

Se cunosc și compuși în care Nb au starea de oxidare I sau I—, ca de exemplu $C_5H_5Nb(CO)_4$ și $Nb(CO)_6^-$.

14.3. TANTALUL

14.3.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Deoarece mineralele cu niobiu conțin aproape în mod invariabil și elementul foarte înrudit, tantalul, nu este de de mirare că, la început, chimiștii le-au confundat.

Descoperitorul tantalului a fost un chimist și mineralog suedez *Anders Gustaf Ekeberg*. Fiind foarte interesat de mineralele găsite, în vremea aceea, în diferite localități din Suedia, a făcut o serie de analize. În anul 1802 (deci la un an după descoperirea niobiului) analizînd două minerale, unul găsit la Kimito în Finlanda (o specie de tantalit) și altul de la Ytterby (ytrotantalit) a stabilit că ambele conțin un metal necunoscut pînă atunci.

Deoarece a depus o muncă deosebită pentru a-l studia, datorită insolubilității oxidului, l-a denumit Tantal, de la cuvîntul grecesc *Tantalos*.

În 1809, *Wollaston* a dedus, pe baza unor analize calitative mai simple, că cele două metale columbiu (niobiu) și tantal sînt identice. Această concluzie, acceptată de majoritatea chimiștilor, a dăinuit pînă în 1846, cînd *Heinrich Rose*, pe baza unor studii comparative pe diferite minerale, ca de ex. Columbitul american și tantalitul din Bavaria, a stabilit că tantalul și columbiul (niobiul) sînt două metale bine distincte.

După o serie de încercări întreprinse de *Ekeberg, Berzelius, Rose, Marignac, Moissan*, în anul 1905 *Bolton* obține metalul în stare ductilă prin topirea, în vid, a pulberii metalice obținute prin procedeele lui *Berzelius* sau *Rose*.

În natură, tantalul nu se găsește niciodată singur ci împreună cu niobiul și cu alte metale, dar nu în stare liberă și nici sub formă de sulfuri. În cantități foarte mici, aceste două metale se găsesc în multe minerale în special oxizi complecși cu o compoziție variabilă.

Zăcăminte de tantal și niobiu se găsesc în granite, sienite, pegmatite, roce eruptive alcaline, carbonatite și aluviuni metalifere. Deoarece în pegmatite, conținutul de tantal este egal sau chiar mai mare decît al niobiului, pegmatitele prezintă un interes deosebit, însă rentează în special atunci cînd

se pot obţine concomitent şi mineralele însoţitoare ca cuarţ, mică, casiterită, beril, monazit.

În aluviunile metalifere, mineralele de tantal şi niobiu se găsesc împreună cu casiterita, magnetita, titanomagnetite, rutil, zircon, ilmenita, beril etc.

Cele mai importante materii prime pentru obţinerea tantalului sînt tantalitul şi niobitul, piroclorul, loparitul (Na, Ce, Ca) (Ti, Nb, Ta) O_3, ca şi zgurile de la prelucrarea minereurilor de staniu şi „nisipul negru", rezidiu obţinut la prelucrarea bauxitelor.

14.3.2. METODE DE OBŢINERE

În ce priveşte prelucrarea minereurilor în vederea obţinerii concentratelor, dezagregarea acestora şi separarea tantalului de niobiu, procedeele au fost descrise la niobiu (v. pag. 846).

Pentru obţinerea tantalului metalic au fost folosite o serie de metode şi anume:

— prin descompunerea termică a halogenurilor;

— prin reducerea oxizilor (cu hidrogen sau hidruri, cărbune sau carburi, metale alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiu sau aliaje de aluminiu);

— prin reducerea halogenurilor (cu hidrogen, hidrocarburi, metale alcaline sau alcalino-pămîntoase);

— prin reducerea halogenurilor duble, ca de exemplu a K_2TaF_7 cu cărbune, potasiu, sodiu, aliaj de cupru şi aluminiu (cu 10% Al), a $KTaCl_6$ cu magneziu, sau Na_2TaF_7 cu sodiu metalic:

— prin electroliza topiturilor de fluoruri, conţinînd oxid sau a topiturilor fără oxid (cu fluoruri sau fără fluoruri).

Însă, din diferite motive, multe dintre acestea nu prezintă interes din punct de vedere tehnic.

Astfel, reducerea pentaoxidului sau pentaclorurii cu hidrogen, care conduce la o pulbere fină, ce se pretează în scopuri de sinterizare metalurgică, necesită presiuni foarte mari ($\geqslant$ 1000 at.). Obţinerea tantalului foarte pur poate avea loc prin reducerea pentaclorurii cu plasmă de hidrogen la 2000°—5000°.

Reducerea pentaoxidului cu grafit, în cuptor de inducţie la 2050°, în vid, deşi cu randament foarte bun (99,9%), conduce la un metal de puritate 99,86% (0,03 C, 0,03 O_2, 0,001 H_2, 0,009 N_2).

La scară de laborator se poate obţine tantal ductil, prin *procedeul Kroll* (folosit pe scară industrială pentru obţinerea Ti, Zr, Hf). În acest procedeu pentaclorura de tantal este redusă cu magneziu în atmosferă de heliu sau argon, iar clorura de magneziu care rezultă şi magneziul nereacţionat se separă de buretele de tantal, prin distilare în vid.

Descompunerea termică a pentahalogenurilor, în special a pentaiodurii, este importantă, mai mult pentru obţinerea, în cantitate mică, a tantalului pur în stare compactă.

Astăzi, aproape întreaga cantitate de tantal, produsă industrial, este obţinută fie prin electroliza în topitură (procedeu folosit aproape exclusiv în SUA), fie prin reducerea heptafluorotantalatului de potasiu, K_2TaF_7 cu sodiu metalic (procedeu principal folosit în Europa).

În procedeul electrolitic au fost folosite multe variante în ce priveşte compoziţia electrolitului. Procedeul originar constă în electroliza unei topituri de K_2TaF_7 pur; prin adăugarea de clorură şi fluorură alcaline se îmbunătăţesc conductibilitatea electrică şi randamentul de curent şi totodată, scoborînd punctul de topire se poate lucra la temperaturi pînă la 700°. Adăugarea de Ta_2O_5 (a cărui solubilitate în topitură este proporţională cu concentraţia K_2TaF_7) are în primul rînd scopul de a depolariza suprafaţa anodului (prin scăderea conţinutului de oxid în topitură apare *efectul anodic*), dar poate conduce la folosirea electroliţilor, în care rezultatul net al electrolizei este descompunerea pentaoxidului şi astfel procesul se aseamănă cu acela al obţinerii electrolitice a aluminiului. Un amestec pentru o compoziţie tipică a băii ar fi de exemplu 50—70% KCl, 20—35% KF, 5—10% K_2TaF_7 şi 4—5% Ta_2O_5. Electroliza se efectuează într-un vas de fontă, care formează catodul, iar drept anod se foloseşte o bară de grafit. Gazele care se degajă constau în CO_2, împreună cu puţin CO şi oxigen necombinat; practic nu se degajă fluor.

Tantalul metalic, care se depune la catod, sub formă dendritică este sfărămat, pulberea este spălată cu apă şi apă regală, presată, sinterizată şi final topită în vid în cuptor cu arc electric. Pulberea obţinută electrolitic are o puritate de 99,85% (< 0,05% Nb, 0,015% Fe, < 0,01% Ti, 0,12% C). Mărimea particulelor pulberii de Ta este influenţată de compoziţia băii, temperatură, şi densitatea curentului. Ca dezavantaje ale procedeului electrolitic se pot menţiona randamentul relativ scăzut (~50%) şi preţul relativ ridicat al aparaturii.

În cel de al doilea procedeu, se introduc alternativ, într-un container de oţel cu dop larg, straturi de K_2TaF_7 şi sodiu metalic. Încălzirea vasului de reacţie, se face, cu arzătoare de gaz circulare, începînd de la partea superioară, iar reacţia astfel iniţiată se propagă treptat în întreaga masă.

După ce vasul este răcit, se extrage cu alcool sodiul nereacţionat, iar pulberea de tantal este spălată cu apă, apă regală şi acid fluorhidric. În sfîrşit pulberea este presată şi prin sinterizare este transformată în stare compactă.

Purificarea tantalului metalic. Unele impurităţi pot fi îndepărtate prin tratarea buretelui de tantal cu soluţii apoase de HNO_3 sau la 100—130° cu o soluţie de $K_2Cr_2O_7$, conţinînd H_2SO_4 şi H_3PO_4.

Purificarea se face în general prin încălzirea, în vid, la temperaturi înalte, cînd se volatilizează total sau parţial impurităţile metalice (Na, K, Sn, Pb, Fe, Ti) precum şi carbonul, siliciul (ca CO şi SiO), azotul şi oxigenul. În acest scop se foloseşte sinterizarea prin încălzire directă a barelor, din pulbere presată, cu sau fără adausuri, topirea, în arc electric şi în special în cuptor cu fascicol de electroni, topire zonală (numai pentru cantităţi mici şi pentru obţinerea de monocristale). Tantalul mai poate fi rafinat electrolitic sau prin descompunerea termică a iodurii.

14.3.3. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

În stare compactă, tantalul este un metal cenuşiu deschis cu aspectul platinei, care există numai într-o singură modificaţie, cubică centrată, cu $a = 3{,}2964$ Å şi doi atomi în celula elementară.

S-a constatat că filmele de tantal cu o grosime de pînă la 2 μ, obţinute prin pulverizare în vid şi depunere la 200—400°, pe sticlă sau NaCl prezintă o structură cubică cu feţe centrate ($a = 4{,}15$ Å). În cazul unor filme mai groase apare un amestec de ambele structuri. Prin depunerea filmelor la temperaturi mai mici ca 400°, se obţine numai structura normală cubică centrată.

Prin depunerea din fază gazoasă a filmelor cu o grosime cuprinsă între 100 şi 20.000 Å, ar rezulta o altă structură β-, cu o textură fibroasă, independent de faptul dacă substratul este amorf, policristalin sau monocristalin. Transformarea β-Ta ⟶ Ta cubic centrat, are loc prin încălzire, în vid ($6 \cdot 10^{-8}$ Torr) la 755°—775°.

Spre deosebire de structurile compacte (cubică cu feţe centrate şi hexagonală) cea cubică centrată prezintă o solubilitate mai mică pentru elementele interstiţiale H, O, N, C, însă favorizează difuziunea lor.

Tantalul pur, obţinut prin reducerea compusului K_2TaF_7 cu sodiu la 900°, poate fi trefilat şi matriţat la rece după sinterizare în vid la 2500°.

Tantalul pur, după recoacere este foarte maleabil şi are o rezilienţă ridicată; poate fi laminat la rece, obţinîndu-se o tablă subţire de 0,04 mm şi tras într-o sîrmă cu diametrul de 0,03 mm.

Însă, prezenţa unor impurităţi, chiar în cantităţi mici, influenţează mult proprietăţile mecanice. Astfel, cantităţi relativ mici de gaze dizolvate sau de carbon, îl fac mai puţin plastic. La un conţinut mai mare de 0,1% hidrogen, tantalul devine casant. După încălzire în vid, pentru îndepărtarea hidrogenului, plasticitatea creşte.

Duritatea este de asemenea influenţată, în sensul creşterii acesteia, odată cu prezenţa şi cantitatea de impurităţi.

Tantalul este paramagnetic, susceptibilitatea specifică χ (exprimată în 10^{-6} cm^3/g) variază cu temperatura de la 0,85 (la 20°), la 0,715 (la 1750°). Odată cu creşterea conţinutului de hidrogen în tantal scade mult şi valoarea acesteia, astfel că pentru $TaH_{0,75}$ valoarea este de 0,424 la 17°.

La temperaturi foarte scăzute (∼4,4°K) tantalul devine supraconductor.

Prin comportarea sa chimică, tantalul se aseamănă cu platina.

Gazele nobile nu au nici o acţiune asupra tantalului; la încălzire, pînă la punctul de topire, se observă o absorbţie neînsemnată, iar proprietăţile fizice nu sînt influenţate.

Tantalul reacţionează cu hidrogenul molecular şi după condiţiile experimentale are loc: adsorbţie, chemosorbţie, dizolvarea hidrogenului în tantal (formarea fazei α) sau separarea hidrurii Ta_2H (faza β).

La presiuni de hidrogen < 10 Torr, viteza de reacţie este proporţională cu $\sqrt{p}$; sub 0,2 Torr, hidrogenul este absorbit reversibil, între 200° şi 730°. Pentru tantalul degazat, reacţia cu hidrogenul începe la ∼370°; dacă însă hidrogenul a fost deja odată absorbit, reacţia începe la 200°.

Tantalul, încălzit în vid, la 2500° este pasiv față de hidrogen sau absoarbe așa de lent, astfel încît stabilirea unui echilibru termodinamic nu poate avea loc.

Prin acțiunea oxigenului asupra tantalului au loc în paralel următoarele reacții: chemosorbția, dizolvarea oxigenului în tantal, formarea suboxizilor TaO_y și TaO_z ($t < 800°$) sau a TaO ($t > 800°$), ca și formarea unei pături de Ta_2O_5. Deoarece la temperatură mai ridicată și oxidare progresivă, pătura de oxid crapă, metalul nu mai poate fi protejat față de oxidare și reacționează ușor cu oxigenul.

Dacă la $2{,}4{,}10^{-7}-2\cdot10^{-3}$ Torr și la temperaturi $<27°$ predomină adsorbția, la temperaturi mai ridicate ca 27°, predomină chemosorbția. La 300°—400° începe oxidarea cu chemosorbția oxigenului la suprafața tantalului rezultînd o soluție de 5—6% atomice de oxigen în tantal și separarea suboxizilor TaO_y și TyO_z.

Variația presiunii oxigenului între 0,1 și 760 Torr n-are practic nici o influență asupra mecanismului de reacție, ci numai asupra vitezei de reacție. Între 800° și 1200° și la 0,1 Torr se formează ca oxid inferior TaO. Formarea unei pături de Ta_2O_5 are loc după un timp de inducție, care scade odată cu creșterea temperaturii și a presiunii oxigenului.

Prin încălzirea tantalului în atmosferă de azot, se formează întîi o soluție de azot în tantal, iar apoi azoturile Ta_2N și TaN.

În timp ce fluorul atacă tantalul la temperatura obișnuită, ceilalți halogeni îl atacă numai la cald.

Prin încălzirea, la temperatură ridicată, a pulberii de tantal cu bor, cărbune și siliciu în vid sau în atmosferă de argon rezultă o serie de faze.

La 25° și diferite valori de *p*H, apa reacționează cu tantalul, rezultînd un strat de Ta_2O_5, care în absența agenților complexanți (de exemplu HF) protejează metalul împotriva corodării în continuare. Cu vaporii de apă reacția începe la 300°, iar la $t > 700°$, are loc oxidarea rapidă la Ta_2O_5.

Deoarece stratul de oxid are un caracter slab acid, tantalul este atacat de soluțiile de hidroxid alcalin (rezultă tantalați solubili). Viteza de coroziune depinde foarte mult de concentrație și temperatură. La 600° tantalul este atacat de o topitură de NaOH.

Tantalul este rezistent față de acizii minerali, cu excepția acidului fluorhidric și mai ales a amestecului de HNO_3—HF. Tantalul formează aliaje cu o serie de metale.

14.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Datorită proprietăților sale fizice (Pt ridicat, presiune de vapori redusă, dilatare termică mică) a proprietăților sale mecanice, a rezistenței la coroziune și a proprietății de a fixa gaze, tantalul are întrebuințări în diferite domenii.

Astfel, în industria chimică, este folosit pentru schimbătoare de căldură (în special la fabricarea acidului clorhidric) condensatoare, fierbătoare,

elemente de pompe (care sînt supuse la coroziune puternică). Tantalul poate înlocui platina pentru confecţionarea diferitelor ustensile de laborator: capsule, creuzete, nacele, agitatoare etc. În industria fibrelor sintetice este folosit pentru duzele de filat.

În industria electrotehnică este folosit ca element de construcţie la redresoare şi la condensatoarele electrolitice.

În industria electronică este folosit în tuburile electronice (anozi, grilă, pulbere) în special datorită stabilităţii termice mari, emisiei de electroni şi acţiunii *getter* deosebite.

Tantalul este folosit pentru instrumente chirurgicale, iar sub formă de plăci şi fire în chirurgia osoasă, deoarece este tolerat foarte bine de ţesuturi. Datorită rezistenţei sale la coroziune este întrebuinţat la placarea altor metale.

Se mai întrebuinţează pentru greutăţi fracţionare pentru balanţele analitice, peniţe pentru stilouri, arce de ceasornice.

Alt domeniu este acela al aliajelor, fiind folosit ca un component sau ca adaos. Aliajele de tantal şi fier, cu o cantitate mică de niobiu se utilizează în industria oţelurilor, ca adaos de aliere pentru mărirea durităţii. Ferotantalul serveşte ca adaos la obţinerea oţelurilor cu crom şi nichel, care sînt inoxidabile şi termorezistente.

Tantatul se mai aliază cu alte metale ca: Ni, Co, Cr, Mo, W, V, Th, Zr, Ti, Al, Be, rezultînd materiale valoroase tehnic. Aliajele de argint cu 5% tantal, sînt folosite pentru contacte în electronică, iar aliajele de Ta şi W ca elemente pentru tuburile electronice.

În multe aliaje neferoase, tantalul este folosit ca material suprarezistent termic pentru rachete, avioane supersonice etc.

Borurile de tantal sînt utilizate ca mase ceramice suprarefractare, care sînt stabile şi în atmosferă puternic reducătoare.

Carbura de tantal se foloseşte pentru anozi ai condensatorilor electrolitici, ca substanţă de bază pentru materialele metaloceramice dure.

Pentaoxidul de tantal are întrebuinţări în industria sticlelor speciale şi emailurilor; sticlele au un punct de înmuiere ridicat şi un indice de refracţie mare. Pe suport de silicagel este folosit drept catalizator la polimerizarea hidrocarburilor (etilenă, butadienă).

14.3.5. COMBINAŢIILE TANTALULUI

Tantatul formează compuşi în diferite stări de oxidare (V, IV, III, II), cei mai stabili fiind acei în stare de oxidare V, în care se aseamănă cu elementele tipic nemetalice.

Compuşii simpli cei mai importanţi sînt halogenurile şi oxohalogenurile, care sînt volatile şi hidrolizează uşor. Halogenurile inferioare, cu excepţia TaI_3 sînt compuşi nestoichiometrici; singura fluorură în stare de oxidare inferioară este TaF_3, însă existenţa acesteia este nesigură.

Nu se cunosc săruri simple ale acizilor oxigenaţi, ca sulfaţi, azotaţi etc.

În soluție apoasă, tantalul formează oxo-anioni polimeri, iar prin acidularea soluțiilor rezultă $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$.

Se cunosc unele combinații complexe, în care tantalul funcționează în stările de oxidare I- și I.

14.3.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

În general, absorbția hidrogenului de către tantalul metalic este asemănătoare cu aceea din cazul niobiului, însă, indiferent de temperatură echilibrul se stabilește mult mai încet. În anumite condiții de temperatură și presiune, cantitatea de hidrogen absorbită scade continuu pe măsură ce temperatura crește pînă la 1000°.

Studiind la temperatura obișnuită structura fazelor, în sistemul Ta-H, pînă la compoziția $TaH_{0,8}$, *Brauer* și *Hermann* (1953) au observat aceiași separare de faze ca și în cazul niobiului.

Faza α se extinde pînă la compoziția $TaH_{0,2}$, rețeaua cubică centrată a tantatului devenind lărgită (ca în cazul niobiului).

La compoziția $TaH_{0,3}$ sistemul devine heterogen (α + β) și rămîne pînă la $TaH_{0,6}$ cînd *faza omogenă* β, se extinde pînă la aproximativ $TaH_{0,81}$(TaH). Această fază cu o rețea rombică trece prin încălzire la 80°—92°, într-o fază cubică, cu o repartiție statistică a atomilor de hidrogen.

Prin încălzirea fazei $TaH_{0,3}$ la 300°—350°, în vid dinamic de 10^{-4} Torr, apare o *fază* α', tetragonală a cărei compoziție variază de la $TaH_{0,4}$ pînă la $TaH_{0,7}$. Pentru $TaH_{0,5}$ (Ta_2H) a = 3,38 Å iar c = 3,41 Å.

14.3.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Prin acțiunea oxigenului molecular asupra tantalului la temperaturi peste 300°, are loc mai întîi chemosorbția oxigenului la suprafața metalului, care este urmată de difuziunea atomilor de oxigen în rețeaua metalului. Aceasta conduce, în primul stadiu, la formarea limitată a unei soluții solide interstițiale (α) cubică centrată, cu o creștere a constantei de rețea de la 3,3029 la 3,3196 Å, odată cu creșterea concentrației oxigenului dizolvat de la 0 la 3,7% atomice O_2. Între 300° și 500° soluția solidă poate lua oxigen pînă la 6% atomice, cînd are loc o suprasaturare. În aceste condiții se formează suboxizii TaO_x, TaO_y și TaO_z. Suprasaturarea necesară poate fi atinsă în timpul oxidării sau prin scoborîrea temperaturii probelor α, care, la temperatură ridicată conțin oxigen în soluție omogenă. Timpul de inducție de la atingerea suprasaturării pînă la formarea oxidului crește pe măsură ce scade temperatura. Atunci cînd are loc formarea de suboxid, în timpul oxidării, concentrația oxigenului, la 500°—700°, poate să devină pînă la 7% atomice. Tipul de oxid format depinde de temperatură și de tratarea prealabilă a probei.

Astfel, prin oxidarea unei foițe de Ta, de 100 Å grosime, la 300°—350° și o presiune de oxigen de 5—10^{-4} Torr se formează TaO_y, pe lîngă TaO_x iar prin oxidare ulterioară trece ìa TaO_z. Atît TaO_y cît și TaO_z se separă sub formă de plăcuțe, care cresc de la suprafața metalului spre interior. Suboxidul

TaO_x, care rezultă prin oxidarea pulberii de tantal în aer la 300°—350° are o structură tetragonală, de acelaş tip ca NbO_x (căruia corespunde formula Nb_6O).

Studiile de difracţie de electroni pe monocristale de TaO_y au condus la o structură cubică (a = 13,4 Å) cu formula $Ta_{32}O_9(Ta_{3,56}O)$; după analiza chimică Ta_4O.

Suboxidul TaO_y preparat prin oxidarea pulberii de tantal are, pe baza studiului roentgenografic, o structură rombică. După cum rezultă din determinările de difracţie de electroni, monocristalele de TaO_z, care se formează în foiţele subţiri de Ta sînt cubice (a = 6,68 Å), cu formula Ta_2O. La aceiaşi formulă a condus şi analiza cu ajutorul unei microsonde electronice.

În literatură sînt menţionaţi trei oxizi: TaO, TaO_2 şi Ta_2O_5.

Monoxidul de tantal, TaO (*faza* γ), se obţine prin reducerea pentaoxidului de tantal, în atmosferă de hidrogen la 1100°, în prezenţă de tantal şi cărbune sau în atmosferă de monoxid de carbon.

În stare impură rezultă prin oxidarea tantalului la ∼ 800° şi la presiune de oxigen de 0,1 Torr. Prezenţa monoxidului de tantal a fost pusă în evidenţă roentgenografic în probele răcite brusc de la temperaturile de 800° şi 1300°. S-a mai obţinut TaO prin volatilizarea unei plăci metalice şi condensarea pe un cristal de NaCl, în vid ($10^{-5}-10^{-6}$ Torr).

Monoxidul de tantal are o reţea de cubică tip NaCl, cu a = 4,422 — 4,439 Å. Din determinările de difracţie de electroni, rezultă următoarele valori pentru diferitele distanţe interatomice:

Ta ⟷ O = 2,19 Å, Ta ⟷ Ta = 3,10 Å. Această *fază* γ, care poate fi interpretată ca o soluţie solidă de oxigen într-un oxid cu o structură NaCl poate fi atribuită tipului Cu_2AlMn.

Dioxidul de tantal, TaO_2, s-ar obţine, după *Schönberg* (1954), în stare puţin impurificată, prin oxidarea carburii de tantal (TaC) cu vapori de apă, în prezenţă de NH_3, la 1100°C şi ar avea o structură de tip rutil.

Prin sinterizarea la 1600° a amestecului Ta + Ta_2O_5 nu se poate obţine TaO_2 pur; în schimb, în aceste condiţii se formează oxizi stabili din seria continuă de cristale mixte de la 0,8 NbO_2 · 0,2 TaO_2 pînă la 0,4 NbO_2 · 0,6 TaO_2 (*Morawietz*, 1966).

După alţi cercetători (*Khitrova, Klechkovskaya, Pinskov*, 1967) se formează pături subţiri de TaO_2 prin oxidarea filmelor de tantal între 600° şi 700° la o presiune de $1,10^{-4}-5.10^{-6}$ Torr.

Pentaoxidul de ditantal, Ta_2O_5 este produsul final de oxidare al tantalului cu oxigen în exces. După temperatura la care are loc oxidarea se formează Ta_2O_5 amorf sau cristalin. Astfel de ex. în stare amorfă rezultă pe metal sub forma unei pelicule la oxidare în aer (1 atm) la 220°—350° sau prin încălzirea la 300° a pulberii foarte fine de tantal. Formarea are loc trecînd prin faza de suboxid $TaO_z(Ta_2O)$.

Pentaoxid roentgen-amorf se poate obţine, sub formă de film, şi prin oxidarea anodică a tantalului (în electroliţi lichizi, gazoşi sau solizi).

Prin încălzirea pulberii de tantal în aer (1 atm) la 470°—520° sau în oxigen (1 atm) la 500°—520°, rezultă (după ce trece prin faza de TaO_z) un oxid cristalin (*forma* δ), care prezintă un deficit de oxigen, faţă de Ta_2O_5 stoichiometric.

Modificația β—Ta_2O_5 cristalină, albă se obține prin oxidarea pulberii de tantal, la 500° în aer (10^{-2} Torr), iar *modificația* α prin oxidare în oxigen la 540°. Prin arderea tablei de tantal la 950°—1200° în aer se formează β—Ta_2O_5, iar la 1400°, α —Ta_2O_5.

Pentaoxidul de tantal se mai formează prin trecerea unui curent de CO_2 peste tantal la 1100°, din reacția cu $KClO_3$ topit la 380° sau cu topitură de $NaNO_3$ la 200°—600°.

Metoda curentă de obținere a pentaoxidului de tantal constă în încălzirea acvooxidului $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$, între 500 și 720°.

Pentaoxidul de tantal se mai formează din reacția între $TaCl_5$ și oxigen la 130°, ca și prin oxidarea disulfurii la 500°.

Prin topirea în vid a pentaoxidului în tantal la ∼ 1900° se obțin monocristale, cu compoziția $Ta_2O_{4,73}$, care roentgenografic corespund la α—Ta_2O_5.

Cristalizarea pentaoxidului amorf are loc la 300°—400° și conduce la formarea *modificației* β, probabil prin *forma* δ.

O serie de cercetări au arătat că modificația de temperatură joasă, β—Ta_2O_5 prezintă o comportare polimorfă și poate apărea în diferite stări (cinci), care se deosebesc între ele neînsemnat și cel puțin parțial trec una în celaltă. Un interes deosebit îl prezintă *forma* δ, care se obține prin încălzirea Ta_2O_5 amorf, la 375°—400°, în aer, ca și prin răcirea bruscă a picăturilor din topitura de Ta_2O_5, pe un corp solid.

O modificație δ hexagonală (a = 3,624, c = 3,880 Å), care se pare că are un deficit de oxigen, se formează la încălzirea suboxidului TaO_z, în aer la 470°—520° sau în oxigen la 500°—520°. Prin încălzire în aer la 500° trece în β—Ta_2O_5, iar în oxigen, la 520°—540° se transformă în α—Ta_2O_5, cu aprindere (Terao, 1967).

Modificația β este rombică (a = 6,19, b = 3,67, c = 3,89) și izostructurală cu T(γ) Nb_2O_5.

Modificația de temperatură ridicată, α—Ta_2O_5 rezultă prin transformarea modificației β la 1360° ± 10°, care are loc foarte încet. Din determinările de densitate, ca și din felul transformării s-a dedus că α—Ta_2O_5 are o compoziție nestoichiometrică ($Ta_2O_{4,73}$). Dealtfel, debye-ograma modificației α este identică cu aceea a unui preparat cu compoziția $Ta_2O_{4,73}$.

Pe baza determinărilor electrice și magnetice pe monocristale cu compoziția $Ta_2O_{4,73}$ se presupune că deficitul de oxigen observat s-ar datora existenței ionilor de Ta în interstiții (*Kudrak, Sienko*, 1967).

Determinările roentgenografice sub 950°, au arătat că, prin răcirea bruscă de la temperaturi mai mari ca 1360° a *modificației* α—Ta_2O_5 au loc două transformări metastabile rezultînd sub 950° faza înrudită, α′ monoclină și sub 320° faza α″, triclină.

Tot din studiile roentgenografice ca și din cele cristaloptice s-a dedus că la temperatura obișnuită există *faza* α″, care la aproximativ 320° trece în *faza* α′. După o recoacere îndelungată la ∼ 1450° se obține *faza* α.

Structura *modificației* α—Ta_2O_5 nu este complect lămurită, deoarece nu există studii roentgenografice deasupra temperaturii de transformare (1360°) a *formei* β în α, iar pe de altă parte cercetările la temperaturi mai joase pot fi influențate de transformările metastabile. Determinările roentgenografice pe pulberi la 950° ale unui preparat care a fost supus mai mult

timp unei recoaceri la 1450° au arătat că probabil, deasupra temperaturii de 1360°, α—Ta_2O_5 are o simetrie tetragonală ($a = 3{,}81$, $c = 36{,}9$ Å).

Modificațiile metastabile α' și α'' au o simetrie care diferă foarte puțin de *forma* α tetragonală.

Densitatea pentaoxidului de tantal depinde de metoda de preparare și de pretratamentul termic al oxidului, variind în general, de la 7,3 pentru oxidul amorf la 8,6 pentru cel cristalin, sau calcinat puternic.

Modificația β se topește la 1785° ± 30°, iar cea α la 1887° ± 20°.

Constanta dielectrică mare a pentaoxidului ar părea să indice că, în *modificația* α, legătura este mai ionică decît în *modificația* β. Constanta dielectrică a pulberii de β—Ta_2O_5, presată și sinterizată, crește linear de la 2,7 (la 77°K) la 24 (292°K) și este independentă de frecvență, β—Ta_2O_5 comportîndu-se ca un material tipic dielectric.

Pe de altă parte, constanta dielectrică mare a pulberii de α—Ta_2O_5, presată și sinterizată, care la 77°K este 65 și independentă de frecvență, crește cu mult mai mult cu temperatura și devine dependentă de temperatură într-un fel care este asociat cu migrarea ionilor.

Măsurătorile pe plăcuțe de α—Ta_2O_5, obținute prin tăiere pe direcții perpendiculare, prezintă o anizotropie puternică a constantei dielectrice, fapt care a fost interpretat ca provenind dintr-o migrare a ionilor de tantal prin rețeaua *modificației* α.

Pentaoxidul de tantal este mai stabil termic decît Nb_2O_5 și rămîne alb la 1000° —1200°. Deasupra acestor temperaturi, după atmosferă înconjurătoare, poate apărea o colorație cenușie care corespunde transformării polimorfe a β—Ta_2O_5 în α—Ta_2O_5.

Din dependența transformării de mediul înconjurător (de ex. oxigen sau vid) și din schimbarea de culoare s-a dedus că modificația de temperatură ridicată (α—Ta_2O_5) are o presiune de disociere (de oxigen) apreciabilă, chiar la punctul de transformare, sau puțin deasupra.

Reducerea pentaoxidului în curent de hidrogen are loc la 1100° numai dacă vaporii de apă (rezultați din reacție) sînt înghețați la 77°K ($p_{H_2O} < < 10^{-6}$ Torr). Dacă presiunea parțială p_{H_2O} are valori mai mari nu se observă reducerea pentaoxidului, nici la temperatura de 1600°.

Pentaoxidul de tantal se dizolvă în hidroxid de sodiu fierbinte, (0,00166 g/l în NaOH 0,91 *n*) cu formare de tantalați. Se dizolvă foarte puțin în HCl (1—8 *n*) și H_2SO_4 (1—8 *n*), însă se dizolvă mult mai bine în HF, în exces.

Acvooxidul de tantal, $Ta_2O_5 \cdot x\,H_2O$, se prepară, ca și cel de niobiu, prin mai multe metode, fie din soluții acide fie din soluții alcaline:

— prin neutralizarea cu amoniac a unei soluții clorhidrice de $TaCl_5$ și spălarea precipitatului cu apă caldă;

— prin neutralizarea cu amoniac, a soluției obținute din dizolvarea în acid fluorhidric, acid sulfuric concentrat sau în acid oxalic (4%), a produsului rezultat prin dezagregarea Ta_2O_5 cu sulfat acid de potasiu și spălare ulterioară cu apă prin centrifugare;

— prin precipitarea unei soluții de tantalat de potasiu cu acid clorhidric diluat în exces și spălare cu apă prin decantare și îndepărtarea Cl^- prin dializă;

— prin precipitarea cu $HClO_4$ a unei soluții apoase calde, care conține un amestec de tantalat de sodiu și de potasiu și spălare ulterioară cu apă.

Produsul obținut este amorf, după cum rezultă din determinările roentgenografice și de difracție electronică.

Din determinările termoanalitice rezultă că nu există un hidrat definit; cea mai mare parte din cantitatea de apă este cedată între 280° și 500°, iar deshidratarea completă are loc abia la 720°.

În ce privește solubilitatea în apă a acvooxidului, din determinările radiometrice folosind ^{182}Ta, se pare că în fază apoasă clară există sub formă de micele coloidale.

Din soluțiile care conțin ioni K^+ și Cl^- acvooxidul absoarbe numai ionii K^+ și cu atît mai mult cu cît crește valoarea *p*H-ului. La precipitarea acvooxidului cu H_2SO_4 din soluțiile de tantalat de potasiu sînt absorbiți predominant ionii de H^+ și SO_4^{2-}, în schimb abia cei de K^+.

Oxotantalați. Dacă se topește pentaoxidul de tantal cu hidroxid sau carbonat alcalin se formează tantalații alcalini respectivi. Aceștia mai pot rezulta și prin digerarea acvooxidului cu hidroxizi alcalini. În decursul timpului au fost descriși o serie de tantalați, dar fără nici o îndoială mulți sînt amestecuri. Studiul acestora este complicat, deoarece mulți dintre compușii hidratați nu există în stare anhidră, iar în sistemele hidratate metastabilitatea și încetineala cu care se atinge echilibrul contribuie la variația compoziției.

Majoritatea sînt insolubili în apă, exceptînd acei ai metalelor alcaline în care raportul M_2^IO/Ta_2O_5 este mai mare ca unitatea.

Oxotantalați solubili (în apă). Se cunosc cu mult mai puțini tantalați decît niobați solubili. Aceasta poate fi datorită reactivității mai mici a pentaoxidului de tantal anhidru sau a acvooxidului. Acesta din urmă este insolubil în soluții apoase, nu prea concentrate, de hidroxizi sau carbonați alcalini (spre deosebire de acvooxidul de niobiu), iar tantalații care se obțin prin topirea cu hidroxizi alcalini hidrolizează ușor la dizolvarea în apă.

Datele cu privire la compoziția hidraților oxotantalaților alcalini sînt foarte contradictorii.

Pe baza studiilor roentgenografice, a spectrelor IR și Raman ca și a celor termoanalitice s-a dedus că, în sistemul $Ta_2O_5-Na_2O-H_2O$, ar exista la 25° combinațiile: $Na_4Ta_6O_{17} \cdot 13\ H_2O$, și $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 24\ H_2O$, $Na_8Ta_6O_{19} \cdot$ $\cdot\ 15\ H_2O$ și $Na_3TaO_4 \cdot 3\ H_2O$.

Prin aceleași metode, au fost puse în evidență șapte faze solide în sistemul $Ta_2O_5-K_2O-H_2O$, dintre care cele mai importante ar fi $K_8Ta_6O_{19} \cdot$ $\cdot\ 16\ H_2O$ și $K_7Ta_5O_{16} \cdot 15\ H_2O$.

Acești doi compuși nu diferă prea mult în ce privește comportarea chimică, forma cristalină sau tipul de rețea și rezultă că ar reprezenta compozițiile limită ale unui domeniu de omogenitate, în interiorul căruia structura cristalină nu se schimbă.

Lindqvist a determinat structura cristalină a compusului $K_8Ta_6O_{19} \cdot$ $\cdot 16\ H_2O$ și a dovedit prezența ionului $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ în cristale, care are aceiași structură ca și ionul $[Nb_6O_{19}]^{8-}$.

Compusul $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16\ H_2O$ este monoclinic ($a = 11{,}91$, $b = 16{,}65$ $c = 18{,}46$ Å, $\beta = 97°{,}7$, cu 4 grupe $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ în celula elementară).

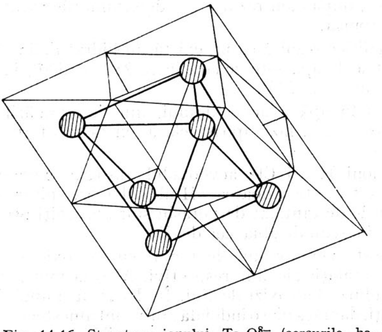


Fig. 14.16. Structura ionului $Ta_6O_{19}^{8-}$ (cercurile hașurate reprezintă atomii de Ta).

Fiecare atom de tantal este înconjurat de un octaedru de atomi de oxigen și există șase octaedri TaO_6 care formează împreună un octaedru mai mare, în interiorul căruia există o aranjare octaedrică a atomilor de tantal (fig. 14.16).

Pentru aceiași aranjare a atomilor de tantal pledează și studiile spectrale IR și Raman.

Deshidratarea compusului $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16H_2O$ a fost studiată prin analiză termică și termodiferențială. La 250° compusul mai conține $0{,}75H_2O$, iar la 530° odată cu deshidratarea complectă are loc descompunerea cu formare de $KTaO_3$.

Deoarece compararea spectrelor IR și Raman ale substanței solide și ale soluției apoase nu prezintă deosebiri esențiale, s-a dedus că și în soluție există ionul $[Ta_6O_{19}]^{8-}$.

De asemenea studiile spectrale în UV, ca și determinările de f.e.m. ale soluțiilor cu pH 10—13, pledează pentru existența acestui ion în soluție. Studiile de schimb ionic indică o foarte slabă protonare a anionului, ceea ce ar putea fi formulat ca $[HTa_6O_{19}]^{7-}$.

Oxotantalați anhidri (Oxizi micști) cu formula M^ITaO_3(M^I = Li, Na, K, Rb, Cs) respectiv $M^{II}(TaO_3)_2$ (M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd) care se obțin în general după metoda preparării materialelor ceramice, prin calcinarea unui amestec de Ta_2O_5 și carbonat (nu oxid) al celuilalt metal, la temperaturi între 750—850° sau la 1200° în cazul metalelor bivalente, în prezență de NaF ca fondant. Produsul este măcinat și după ce i se adaugă un liant este presat sub formă de tablete, care sînt apoi sinterizate.

Unii oxizi micști (sau dubli) au o structură de tip perowskită ($KTaO_3$, $RbTaO_3$, $CaTa_2O_6$, $PbTa_2O_6$). Oxizii dubli $KTaO_3$ și $PbTa_2O_6$ au proprietăți feroelectrice.

În ultimii ani s-au preparat un număr mare de compuși, care conțin două metale, în diferite stări de oxidare, în vîrfurile coordinate octaedric, a *structurii perowskitice* $A(B'_{0,33}Ta_{0,67})O_3$, A = Sr, Ba, B' = Mg, Ca, Zn, Cd, Pb, Ni, Co).

Acești compuși includ și Ba $(M^{II}_{0,33}Ta^{V}_{0,67})$ O_3, Ba $(Na_{0,25}Ta_{0,75})O_3$, și $Sr(Na_{0,25}Ta_{0,75})O_3$. Studii fizico-chimice au arătat că, în sistemul $KTaO_3$—$KNbO_3$, componenții formează o serie continuă de soluții solide, dintre care aceea cu compoziția $K(Ta_{0,65}-Nb_{0,35})O_3$ a fost studiată mai amănunțit, în special din punct de vedere al proprietăților feroelectrice.

S-au mai studiat de asemenea soluții solide de tipul (K, Li) (Ta, Nb)O_3, (K, Na) (Ta, Nb)O_3, M^{II}(Ta, Nb)$_2O_6$ (M^{II} = Mg, Ca) ca și $Ba_{0,5}Sr_{0,5}$(Ta,Nb)$_2O_6$, ($Pb_{0,6}Ba_{0,2}Ca_{0,2}$)(Ta,Nb)$_2O_6$.

Peroxo-compuși. Se cunosc peroxocompuși de tipul $M_3^ITaO_8 \cdot n\ H_2O$ (M^I = Li (n = 7), Na(n = 1—3), K(n = 1—3), NH_4, Rb, Cs (n= 0). În general, metoda de preparare constă în adăugarea de alcool etilic la soluțiile apoase filtrate, obținute după tratarea tantalaților respectivi (preparați din Ta_2O_5 și MOH prin topire la 600°—700°) cu apă oxigenată, răcită cu gheață.

În general, acești compuși sînt stabili la aer, cei de sodiu și potasiu fiind însă higroscopici. Se dizolvă în apă, cel de potasiu fiind cel mai ușor solubil; prin încălzirea soluțiilor, se descompun, cu degajare de oxigen. Din studiile termogravimetrice rezultă că peroxotantalații de amoniu și litiu sînt mai puțin stabili decît ceilalți.

Peroxotantalații de potasiu, rubidiu și cesiu au o structură tetragonală și sînt de acelaș tip cu K_3NbO_8 și K_3CrO_8.

Prin adăugarea unei soluții apoase de acid sulfuric diluat la o soluție apoasă, moderat concentrată, de K_3TaO_8 sau Na_3TaO_8, se obține acidul peroxotantalic, $HTaO_4$, sub forma unui precipitat alb, insolubil în apă și stabil la rece față de acid sulfuric diluat.

14.3.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compuși cu sulf. În sistemul Ta—S au fost puși în evidență următorii compușii: subsulfuri, Ta_xS (x = 2,6), sulfuri inferioare nestoichiometrice $Ta_{1+x}S_2$(x = 0,15—0,35), disulfuri TaS_2 cu rețele stratificate hexagonale sau trigonale (5 modificații) și trisulfura TaS_3.

O metodă generală de preparare constă în încălzirea la 800°, a pulberii de Ta (de puritate 99,8%) și sulf foarte pur, în tub de cuarț, închis după ce s-a făcut vid. Răcirea pînă la temperatura obișnuită se face lent în timp de 2 săptămîni.

Faze nestoichiometrice, $Ta_{1+x}S_2$(x = 0,15—0,35). Preparate cu aceste compoziții se obțin prin încălzirea, la 600°—1000°, a amestecurilor de tantal și sulf, în stare pură. În interiorul straturilor de TaS_2, atomii de tantal sînt înconjurați de atomii de sulf, într-o aranjare trigonal-prismatică.

Faza 2 s-$Ta_{1+x}S_2$ (x = 2—0,35) este de acelaș tip cu $Nb_{1+x}S_2$ hexagonală. În esență structura este aceiași cu a fazei 2 *s*-TaS_2, atomii suplimentari de tantal ocupînd, la întîmplare, locurile goale dintre straturile duble ale fazei 2 *s*-TaS_2. În cazul fazei cele mai bogate în sulf ($Ta_{1,02}S_2$), constantele rețelii sînt: a = 3,295, c = 12,45 Å, c/a = 2 · 1,889, iar la cealaltă limită a domeniului de omogenitate, pentru faza bogată în metal ($Ta_{1,35}S_2$) a = 3,29, c = 12,65 Å, c/a = 2 · 1,92.

Faza 3 s-$Ta_{1+x}S_2$ (x = 0,15) este romboedrică ca și $Nb_{1+x}S_2$. Structura acesteia derivă din aceea a fazei 3 *s*-TaS_2, prin intrarea, la întîmplare, a atomilor suplimentari de tantal, între straturile triple S—Ta—S. Constantele rețelii pentru $Ta_{1,15}S_2$ sînt: a = 3,31, c = 18,2 Å, c/a = 3.1.92 · 1,83.

Faza 6 s-Ta$_{1+x}S_2$($x \simeq 0,2$), spre deosebire de cele două faze anterioare, nu este, probabil, strîns înrudită cu aceea a fazei 6 *s*-TaS_2, ci se bazează pe

o structură stratificată diferită (δ) descrisă de *Jellinek* (1960). Constantele reţelii sînt $a = 3{,}315$, $c = 36{,}2$ Å, $c/a = 6 \cdot 1{,}82$.

Subsulfurile Ta_xS ($x = 2$ şi 6) au fost preparate prin calcinarea la 1600°, în vid înalt, a amestecurilor stoichiometrice de tantal şi sulf *(Franzen, Smeggil, 1969)*.

Subsulfura Ta_2S cristalizează rombic ($a = 7{,}381 \pm 0{,}002$, $b = 5{,}574 \pm \pm 0{,}001$, $c = 15{,}195 \pm 0{,}003$ Å). Atomii de tantal formează, paralel, cu axa *b*, catene de antiprisme centrate pentagonale, uşor deformate. Fiecare atom central de Ta, este înconjurat de 12 atomi de tantal, care formează un icosaedru uşor deformat. Distanţa dintre un atom central de tantal şi un atom de tantal din antiprismele pentagonale este de 2,91 Å, iar aceea dintre doi atomi de tantal centrali vecini, de 2,79 Å.

Catenele antiprismelor de Ta sînt legate, în direcţiile *a* şi *c* prin două feluri diferite de atomi de sulf. Unul (S_I) este legat cu 6 atomi de Ta, care formează feţe a două antiprisme (distanţa medie Ta $\longleftrightarrow$ S $= 2{,}56$ Å), iar S_{II} cu trei atomi de Ta, care formează faţa unei antiprisme şi un atom de Ta mai îndepărtat dintr-o altă antiprismă (distanţa medie Ta $\longleftrightarrow$ S $= 2{,}47$ Å) Amîndoi atomii de sulf nu sînt coordinaţi trigonal-prismatic.

Sulfura Ta_6S, cristalizează monoclin ($a = 14{,}158 \pm 0{,}004$, $b = 5{,}284 \pm \pm 0{,}001$, $c = 14{,}789 \pm 0{,}005$ Å, $\beta = 118°{,}01 \pm 0{,}02°$). Atomii de tantal formează în direcţia *b*, aceleaşi catene ca în reţeaua subsulfurii Ta_2S. Distanţa dintre un atom central de Ta şi un atom de Ta din antiprismele pentagonale este de 2,93 Å, iar aceea dintre doi atomi centrali vecini de 2,64 Å. Catenele de Ta sînt unite, în direcţiile *a* şi *c*, prin atomi de sulf; fiecare atom de sulf este înconjurat de 6 atomi de Ta, formînd o prismă trigonală deformată (distanţa medie Ta$\leftrightarrow$S $= 2{,}49$ Å), ca şi de un atom de Ta mai îndepărtat, într-o faţă rectangulară a prismei. Coordinarea în jurul atomului de sulf este trigonal-prismatică, întocmai ca în $Nb_{21}S_8$, V_3S, Ti_2S, Hf_2S, Ta_2P.

Disulfura de tantal, TaS_2, se prepară din amestecuri de tantal şi sulf, de puritate cel puţin 99,9%, încălzite, cu o viteză de 100°/minut, în tub de cuarţ în care s-a făcut vid. Se mai poate obţine din reacţia între pulbere de tantal şi H_2S la 1400°, răcind apoi produsul format, în atmosferă de H_2S.

Monocristale de TaS_2 se pot obţine din amestecuri de tantal şi sulf, prin reacţii de transport chimic cu brom sau iod la temperaturi de la 927° la 727°.

Prin studii roentgenografice s-au identificat cinci faze diferite cu compoziţia aproximativă TaS_2, însă nu s-a putut stabili dacă acestea sînt adevărate modificaţii polimorfe, sau dacă ele diferă puţin în ce priveşte compoziţia. Aceste disulfuri au structuri stratificate hexagonale sau trigonale şi au fost notate ca 1*s*-, 2*s*-, 3*s*-, 6*s*-TaS_2, pentru a indica numărul de straturi TaS_2, în direcţia *c* a celulei elementare (*Jellinek*, 1962). Modificaţia 1*s*-TaS_2, are o structură de tip $Cd(OH)_2$, atomii metalici fiind înconjuraţi octaedric de către atomii de sulf ($a = 3{,}36$, $c = 5{,}90$ Å, $c/a = 1{,}755$).

2*s*-TaS_2, cristalizează hexagonal, de acelaş tip cu NbS_2; atomii metalici sînt coordinaţi de atomii de sulf, într-o înconjurare trigonal-prismatică ($a = = 3{,}315$, $c = 12{,}10$ Å; $c/a = 2 \cdot 1{,}825$).

3s-TaS_2, este isotipică cu NbS_2 romboedrică, atomii metalici fiind înconjuraţi de atomi de sulf, într-o aranjare trigonal prismatică ($a = 3,32$, $c = 17,9$ Å; $c/a = 3 \cdot 1,80$).

6s-TaS_2 este romboedrică; probabil jumătate dintre atomii de tantal sînt într-o înconjurare octaedrică şi jumătate într-o înconjurare trigonal-prismatică ($a = 3,335$, $c = 35,85$ Å; $c/a = 6 \cdot 1,792$)

„Random"-TaS_2, obţinută în anumite condiţii, are straturile de TaS_2 aşezate arbitrar şi aparţine sistemului hexagonal ($a = 1,92$, $c = 5,99$ Å; $c/a = 1,801 \cdot \sqrt{3}$). După recoacere, proba (care a fost obţinută prin încălzirea numai un timp scurt a disulfurii) constă dintr-un amestec de 1s-, 2s- şi 6s-TaS_2.

Disulfura are proprietăţi semiconductoare. Produsul obţinut din elemente la 1523° şi care probabil constă dintr-un amestec al tuturor modificaţiilor trece, la 1,3—2,1° K în stare supraconductoare. Monocristalele de 1s-TaS_2, obţinute prin reacţie de transport chimic cu iod (de la 1448° la 1198°) prezintă fenomenul de supraconductibilitate la 0,60—0,80° K.

Prin încălzire în curent de oxigen, disulfura este stabilă pînă la 300°; deasupra acestei temperaturi începe oxidarea cu degajare de SO_2, iar la 500° oxidarea este completă la Ta_2O_5.

Trisulfura de tantal, TaS_3 se prepară dintr-un amestec stoichiometric de Ta (99,92%) şi sulf (99,999%), încălzit la 800° (timp de 14 zile) în tub de cuarţ, închis, după ce s-a făcut vid, şi răcit apoi pînă la temperatura obişnuită (în alte 14 zile). Poate fi obţinută sub formă de cristale mari aciculare, din fază gazoasă.

Prin recoacerea unui amestec de tantal şi sulf, la ~ 580° (timp de trei zile) se obţin ace mici împîslite cenuşii-negre.

Din reacţia între pulberea de tantal cu sulf şi $TaCl_5$ (la temperaturi de la 475° la 450°) se separă în zona mai rece, TaS_3, în formă de ace foarte fine, împîslite.

Din determinările roentgenografice (*Bjerkelund, Kjekshus*, 1964) rezultă că trisulfura are o simetrie rombică ($a = 36,804$, $b = 15,173$, $c = 3,340$Å). Este diamagnetică, susceptibilitatea magnetică avînd o valoare mică şi independentă de temperatură, ceea ce duce la concluzia că nu există electroni *d* impari (în atomii de tantal).

Compuşii cu seleniul. Studiile de analiză termică şi roentgenografice, întreprinse pe diferite preparate au dus la concluzia că în sistemul Ta—Se există următoarele faze: $TaSe_3$, $Ta_{1+x}Se_2$ (şase modificaţii polimorfe) şi Ta_2Se_3.

Nu a fost încă studiată eventuala existenţă a unor faze intermediare între $Ta_{1+x}Se_2$ şi Ta, din cauza impurităţilor formate în regiunea, bogată în tantal, a sistemului, în urma reacţiei dintre tantal şi SiO_2 (din tubul de cuarţ, folosit pentru prepararea probelor).

Metoda de preparare, folosită de majoritatea cercetătorilor acestui domeniu, constă în încălzirea amestecurilor de tantal (99,99%) şi seleniu (99,5% cel puţin), în fiole de cuarţ închise, după ce s-a făcut vid. În cazul unui exces de tantal se formează fazele $Ta_{1+x}Se_2$, iar la exces de seleniu, $TaSe_3$. Încălzirea se face la temperaturi între 400° şi 1350°, urmată apoi de răcire lentă la temperatura camerii, sau bruscă cu apă cu gheaţă. Preparatele cu 44,44—71,43% atomice Se au fost obţinute, după încălzire la 900° (14 zile)

și răcire la temperatura obișnuită (în timp de 20 zile), apoi după sfărâmare, supuse unei recoaceri la 200°—900° și răcite lent sau brusc *(Bjerkelund, Kjekshus, 1967)*. Seleniurile cu 66,67%—80% atomice Se au fost obținute după recoacere la 800° (timp de 8 zile) și răcire pînă la temperatura obișnuită, în interval de 2 săptămîni.

Pentru obținerea de monocristale, prin reacții de transport chimic, din produși policristalini, aceștia sînt încălziți în tub de cuarț, cu o cantitate mică de iod, la 900°—1000° (timp de cîteva zile), în timp ce zona de cristalizare este menținută la 600°—900°.

Diseleniura de tantal, $Ta_{1+x}Se_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Se menționează următoarele șase modificații ale acestei faze: $1T-Ta_{1+x}Se_2$, $2H-Ta_{1+x}Se_2$, $3R-Ta_{1+x}Se_2$ $4H_{(a)}-Ta_{1+x}Se_2$, $4H_{(b)}$-$Ta_{1+x}Se_2$ și $6R-Ta_{1+x}Se_2$. Cifra din prefix (1, 2, 3, 4, 6) reprezintă numărul straturilor $TaSe_2$, iar litera (*T*, *H*, *R*) simetria celulei elementare (trigonală, hexagonală, romboedrică). Diferite tipuri cu acelaș număr de straturi și simetrie, se deosebesc prin indici (*a*) și (*b*). Din determinările structurale, efectuate de mai multe colective de cercetare, a rezultat că aceste modificații au structuri caracteristice și strîns înrudite.

Domeniul de omogenitate al fazei Ta_{1+x} Se_2 se extinde de la 66,67% atomice pînă la 55% atomice Se, ($Ta_{1,00}Se_2$ pînă la $Ta_{1,64}Se_2$).

Din cauza asemănării structurale a compușilor, este foarte greu de obținut preparate reproductibile, în domeniul de omogenitate. Pe de altă parte reacția dintre tantalul metalic și bioxid de siliciu, care deranjează de asemenea obținerea de produși unitari cu un conținut de selen mai mic de 66,7% atomice, poate fi numai micșorată prin folosirea de creuzete de alumină, cu amestecul respectiv și care sînt introduse în tubul de cuarț încălzit. Preparatele cele mai bune se obțin după o tratare termică nu prea îndelungată. Mulți dintre produșii obținuți constau din amestecuri din două sau trei forme. *Fazele* $1T$-, $4H_a$-, $4H_b$-, și $6R$-$Ta_{1+x}Se_2$ se obțin numai atunci cînd $x=0$ (adică la compoziția $TaSe_2$).

Fazele $Ta_{1+x}Se_2$ cu $x > 0$, se obțin numai în cazul $2H$-, $3R$-, și 6 R-$Ta_{1+x}Se_2$; prin calcinarea (24 ore) unui amestec de Ta (99,95%) și Se (99,999%) la 900° pînă la 1000°, în vid și recoacere (24 ore) la 600°, după măcinare.

Faza 2 $H-Ta_{x+1}Se_2$ pură există cînd $x = 0$ pînă la 0,03 și 0,25—0,64, iar *faza* $3R-Ta_{x+1}Se_2$ se formează cînd $x = 0,03$ pînă la 0,25, însă de cele mai multe ori amestecată cu urme de 2 $H-Ta_{1+x}Se_2$.

Modificația de temperatură ridicată, 1T-$TaSe_2$, relativ instabilă, se obține numai prin răcirea bruscă a compusului $TaSe_2$ preparat la 900°. Condițiile optime pentru prepararea fazei $2H$-Ta_{1+x} Se_2 constau probabil în recoacerea la aproximativ 800° (sau după alți autori, de la 900°—1200°) și răcirea lentă la temperatura camerii.

Faza $3R$-$TaSe_2$, foarte pură, a fost preparată prin recoacerea la 300° pînă la 500° a fazei $1T-TaSe_2$. Prin recoacerea, mai mult timp, la 900° a unui amestec stoichiometric de tantal și seleniu și răcirea ulterioară la temperatura camerii se obține *faza* $4H_a$ -$TaSe_2$, în timp ce *fazele* $4H_b$-$TaSe_2$ și 6 R-$TaSe_2$ se obțin, în stare aproape pură, prin răcire bruscă, de la aproximativ 800°.

Faza $1T$-$TaSe_2$ este diamagnetică, în timp ce *fazele* $2H$, 3R- și $4H_a$-$TaSe_2$ sînt paramagnetice. Deasupra temperaturii de 200°K, este satisfăcută *legea Curie-Weiss*, pe cînd sub această temperatură s-a observat trecerea într-o

stare antiferomagnetică. Pentru momentul magnetic al acestor trei modificații s-a găsit valoarea $\mu_{ef} \approx 2{,}1 M.B.$

Ditantaltriseleniura, Ta_2Se_3, se obține sub formă de cristale aciculare, prin încălzirea tantalului cu seleniu la 1140° și răcire bruscă la temperatura obișnuită. Este monoclină, probabil de acelaș tip cu Mo_2S_3. Atomii de tantal se află în golurile octaedrice ale unei structuri compacte de atomi de seleniu, care este deformată, în direcția axei *b*, prin formarea de lanțuri în zig-zag Ta-Ta *(Kadijk, Huisman, Jellinek,* 1968*)*.

Triseleniura de tantal, $TaSe_3$, se prepară, sub formă de cristale aciculare monoclinice, prin încălzirea la 900°, în tub de cuarț închis, a componentelor luate în raport stoichiometric. Din fază de vapori pot fi crescute monocristale. Rețeaua cristalină poate fi considerată de tip $NbAs_2$, în care o treime din pozițiile atomilor de tantal este vacantă. Triseleniura este diamagnetică și deci nu există electroni *d* impari localizați.

Prin încălzire în vid la 780° ± 5° descompune în $TaSe_2$ și seleniu.

Compușii cu telurul. Din determinările de analiză termică diferențială s-a constatat că reacția dintre tantal și telur începe la punctul de topire al telurului (450°) și continuă cu o dezvoltare mare de căldură. Totuși la această temperatură, foarte probabil, reacția este în special superficială și este necesar un timp mai îndelungat pentru terminarea reacției. De obicei se folosesc temperaturi de aproximativ 800°.

Produșii policristalini de compoziție diferită se prepară întocmai ca și seleniurile. Telururile cu 66,67—80% atomice Te se prepară din tantal pur și telur foarte pur (99,999%) la temperatura de 900°. Uneori, prin urme de iod se îmbunătățește cristalizarea produșilor.

În acest sistem apar două faze și anume: Ta Te_2 și Ta Te_4.

Ditelurura de tantal, $TaTe_2$, a fost studiată de un număr mare de cercetători, dar încă nu este perfect lămurit, dacă este o fază strict stoichiometrică sau dacă are un oarecare domeniu de omogenitate. Din determinările de raze *X*, rezultă că această fază este izostructurală cu $NbTe_2$. Este diamagnetică.

Tetratelurura de tantal, $TaTe_4$, este probabil izostructurală cu $NbTe_4$ (între parametrii *z* există o diferență). O determinare completă a structurii cristaline, pe monocristale, crescute din faza de vapori, a fost făcută de *Bjerkelund* și *Kjekshus* (1964). Și această telurură este diamagnetică.

14.3.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL ȘI ANTIMONIUL

Compușii cu azotul. Reacția dintre tantal și azot se aseamănă cu aceea a niobiului, dar sistemul diferă în amănunt.

Prima fază a reacției este, ca și în cazul niobiului, formarea unei soluții solide de azot în metal (faza α), cu o structură cubică centrată. S-a studiat de către mai mulți cercetători, această solubilitate, rezultatele variind întrucîtva, datorită în parte metodelor diferite folosite în acest scop. Un studiu mai amplu a fost făcut, folosind presiuni de azot între 10^{-3} și 2 mm Hg și temperaturi de la temperatura camerii pînă la 2400°. În soluții diluate, solu-

bilitatea azotului în tantal, între 1600° și 2380° este aproximativ proporțională cu $\sqrt{p}$. Limita solubilității depinde de temperatură, variind de la 2% atomice azot la temperatura camerii, la 13% atomice la 230°.

Studiile cu privire la formarea unor faze cristaline au fost făcute de o serie de cercetători și au dus la concluzia că există următoarele *faze:* $Ta_{27}N$, Ta_2N, $TaN_{0,85}$, ε-TaN, δ-TaN și Ta_3N_5. În general sub 1000°, produsul principal este Ta_2N, iar deasupra acestei temperaturi, produșii principali sînt $TaN_{0,80-0,90}$. *Faza* $Ta_{27}N$ ($\sim TaN_{0,05}$) se formează în cantități mici la interfața azotură/metal. Prin sinterizarea pulberii de tantal, presate în prealabil în atmosferă de azot, ca și prin presarea la cald a pulberii de azotură de tantal se obțin azoturi de tantal compacte cu structură Ta_2N și ε — TaN.

Condițiile favorabile preparării pulberii de azotură de tantal cu structură Ta_2N, constau în încălzirea tantalului în curent de azot la 800°—900° (timp de 1—2 ore). Pentru formarea fazei cu structură de ε — TaN este necesară încălzirea timp de o oră, la 1200°. Pentru prepararea pulberii cu structură ε — TaN (cu o mărime a particulelor de la 0,01—0,07 μ) se pleacă de la pulberea cu structură Ta_2N (obținută în plasmă de hidrogen din $TaCl_5$ și azot în argon la 5300°), care este mai întîi măcinată prin vălțuire și apoi calcinată la 800° (10 ore) în curent de azot.

Faza $Ta_{27}N$, (cu 3,71% atomice N_2) are o suprastructură cubică cu $a = 3 \cdot 3{,}369 = 10{,}107$A° (constanța rețelii este independentă de conținutul de azot, între 0,1 și 4% atomice).

Faza Ta_2N (*faza* β) în care atomii de tantal formează o rețea hexagonală compactă, cu atomii de azot repartizați statistic în golurile octaedrice (ocupate pînă la 1/2 din numărul lor). Are un domeniu de omogenitate de la $TaN_{0,40}$ la $TaN_{0,45}$, respectiv de la $TaN_{0,41}$, la $TaN_{0,50}$, parametrii rețelii variind în funcție de compoziție.

Faza $TaN_{0,85}$, cristalizează hexagonal (tip MoN), cu $a = 2{,}925$, $c = 2{,}876$A°, $c/a = 0{,}983$ pentru $TaN_{0,80}$ și $a = 2{,}938$, $c = 2{,}883$ Å, $c/a = 0{,}981$, pentru $TaN_{0,90}$.

Faza ε — TaN, cristalizează hexagonal în rețeaua CoSn, cu atomii de tantal în locul celor de Sn ($a = 5{,}185$, $c = 2{,}908$ Å, $c/a = 0{,}561$).

Faza δ — TaN există numai în filmele de azotură de tantal cu mai mult de 30% atomice de azot, care se obțin prin pulverizarea catodică a metalului pe sticlă, în atmosferă de Ar-N_2 ($2{,}10^{-2}$ Torr). Această fază n-a fost observată nici în azoturile compacte nici în cele pulverulente. Din determinările de difracție electronică s-a dedus că cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate, tip NaCl, cu $a = 4{,}42$ Å. La 5°K, aceste filme prezintă supraconductibilitate.

Faza Ta_3N_5 este o combinație a tantalului în starea de oxidare V, care se obține în stare cristalină prin încălzirea la 790°C, în atmosferă de amoniac, a unui amestec de Ta_2O_5 și KCl (în raportul 1 : 3). Din determinările roentgenografice rezultă că are o rețea tetragonală ($a = 10{,}264 \pm 0{,}001$, $c = 3{,}893 \pm 0{,}001$ Å, $a/c = 2{,}674$). Culoarea roșie variază în funcție de mărimea particulelor, după modul de preparare, de la roșu deschis, prin roșu închis, pînă la brun violet. Această azotură este diamagnetică.

Prin încălzirea peste 800° în vid (10^{-3} Torr) cedează azot. Deasupra temperaturii de 1100° se formează azoturi simimetalice cu structură ε — TaN și Ta_2N.

Compușii cu fosforul. Studiile întreprinse în sestemul Ta—P, au condus la obținerea și caracterizarea următoarelor fosfuri: Ta_3P, Ta_2P, Ta_5P_4, TaP, TaP_2.

Fosfura Ta_3P se prepară prin topirea unor cantități stoichiometrice de tantal și fosfor roșu, la temperaturi mai mari ca 1100° în fiole de curaț închise și în care s-a făcut vid. Pe baza determinărilor roentgenografice s-a stabilit că această fosfură are o rețea tegragonală centrată, de tip Ti_3P cu $a = 10{,}154$ și $c = 5{,}012$ Å.

Fosfura Ta_2P, se obține dintr-un amestec stoichiometric de pulbere de tantal și fosfor roșu, brichetat, care este mai întîi sinterizat la 750°, în vid, în tub de cuarț închis și apoi topit, în arc electric, în atmosferă de argon. Din determinările roentgenografice s-a stabilit că are o rețea rombică ($a = 14{,}419$, $b = 11{,}552$ și $c = 3{,}399$ Å). Cele mai scurte distanțe interatomice sînt: Ta $\longleftrightarrow$ Ta $= 2{,}867$, Ta $\longleftrightarrow$ P $= 2{,}47$, P $\longleftrightarrow$ P $= 3{,}33$ Å.

Structura cristalină a acestei fosfuri poate fi reprezentată ca o împachetare de prisme trigonale Ta_6P, cu atomi suplimentari de tantal în locurile vacante, fiecare atom de tantal fiind înconjurat de 11 pînă la 12 atomi de tantal, la distanță de 2,87 pînă la 3,61 Å și 5 atomi de P, la distanță de 2,47 pînă la 3,00 Å (*A. Nylund*, 1966).

În ce privește compusul Ta_5P_4, descris de *Rundqvist* (1966) e posibil să fie identic cu Ta_2P, deoarece este tot rombic și are parametrii aproape identici ($a = 14{,}420$, $b = 11{,}547$, $c = 3{,}400$ Å).

Monofosfura de tantal, TaP, a fost preparată de Boller și Parthé (1963), prin încălzirea unui amestec stoichiometric de tantal și fosfor, în tub de cuarț, în vid, mai întîi la 550°, apoi la 1000° și răcit lent.

Deoarece este isotipă cu NbP se poate presupune că are o structură NbAs.

Difosfura de tantal, TaP_2 se poate obține prin trecerea unui curent de hidrogen și PH_3 peste pulbere de tantal încălzită la 800°, sau încălzind, într-un tub de cuarț, într-o parte fosforul roșu, la 550°, iar în altă parte pulberea de tantal întîi la 750° și apoi la 950°. Din determinările roentgenografice s-a stabilit că are o rețea monoclină, tip Nb As_2.

Compușii cu arsenul. În sistemul Ta—As există compușii: Ta_3As, TaAs și $TaAs_2$.

Arseniura Ta_3As, care a fost observată pe baza studiilor metalografice și roentgenografice (*Nowotny*, 1966) are o structură tip Ti_3P cu parametrii $a = 10{,}301$ și $c = 5{,}110$ Å.

Monoarseniura, TaAs, a fost preparată prin încălzirea unor cantități stoichiometrice de tantal și arsen în tub de cuarț, în vid. Cristalizează tetragonal ($a = 3{,}4348$, $c = 11{,}641$ Å, $c/a = 3{,}3891$). Din determinările magnetice a rezultat că este diamagnetică și deci TaAs nu are nici un electron *d* liber, legătura fiind covalentă.

Diarseniura, $TaAs_2$, care se prepară prin încălzirea la 850° a celor două elemente (timp de 10 zile) sau prin recoacerea între 500° și 1000° (timp de 4 luni) și creșterea de monocristale prin reacții de transport chimic, crista-

lizează monoclin, isostructurală cu $NbAs_2$. Este o substanță diamagnetică și deci nu conține electroni *d* liberi, de unde s-a conchis că legătura este covalentă.

Compuși cu antimoniu. Studiile roentgenografice și de densitate au dovedit existența a trei faze: Ta_3Sb, Ta_5Sb_4 și $TaSb_2$. În general se prepară în mod analog arseniurilor, prin încălzirea unui amestec al celor două elemente cîntărite, în tub de cuarț închis, după ce s-a făcut vid. Subantimoniurile se pot obține din diantimoniură prin încălzire la temperatură ridicată.

Subantimoniura Ta_3Sb a fost preparată prin încălzirea celor două elemente la 850° (timp de 10 zile) și are o structură tip β-W ($a = 5{,}2646$ A).

Subantimoniura Ta_5Sb_4 se obține prin descompunerea termică la 1000° a fazei $TaSb_2$ și cristalizează tetragonal ($a = 10{,}248$, $c = 3{,}5460$ Å, $c/a = 0{,}3460$), cu o structură tip Ti_5Te_4. Din determinările de susceptibilitate magnetică rezultă că este slab paramagnetică.

Diantimoniura, $TaSb_2$, care se obține prin încălzirea celor două elemente cristalizează monoclin ($a = 10{,}2218$, $b = 3{,}6447$, $c = 8{,}2915$ Å, $\beta = 120°39$). Spre deosebire de subantimoniuri este diamagnetică, deci tantalul nu are nici un electron *d* liber și prin urmare sugerează o legătură de tip covalent.

14.3.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Carburi. Ca și carburile celorlalte două metale din această grupă, și carburile de tantal prezintă interes pentru aplicațiile posibile în domeniile tehnologiei temperaturilor înalte.

Diagrama de echilibru a sistemului Ta—C, stabilită pe baza cercetărilor metalografice și roentgenografice, indică existența a trei faze: α (soluție solidă de C în Ta), β (Ta_2C) și γ (TaC).

În probele $TaC_{0,64}$ și $TaC_{0,69}$, calcinate la 1800°, s-a observat roentgenografic, pe lîngă *fazele* β și γ și o *fază* ζ (Ta_3C_2) cu compoziția $TaC_{0,74}$. După unii cercetători, faza ζ nu este o fază de echilibru a sistemului, ci un produs de descompunere al *fazei* γ la 2200° pînă la 2500°.

Dacă o foiță de tantal, acoperită cu cărbune, fie prin piroliza unei hidrocarburi sau prin pulverizare de grafit coloidal, este încălzită la temperatură ridicată, se formează la suprafața metalului, carburi, iar o cantitate mică de carbon difuzează, sub formă de atomi, în rețeaua metalică, dînd o soluție solidă. Rețeaua cubică centrată a metalului suferă o lărgire, pentru a putea primi atomii de carbon. Formarea acestei soluții solide (α) este un proces endotermic. Pe baza determinărilor metalografice și chimice la temperaturile de 1490°, 1950°, 2175°, 2620°, 2800°, s-au stabilit următoarele valori pentru solubilitatea carbonului în tantal: 0,23, 1,97, 3,12, 6,24, și 6,95 % atomice de C.

Faza β (Ta_2C) se formează peritectic din topitură și *faza* γ (TaC).

Există o *fază* β de temperatură ridicată (H-Ta_2C), care la aproximativ 2200° trece în fază de temperatură joasă (T-Ta_2C).

Pe baza studiilor roentgenografice, metalografice și măsurătorilor de densitate, s-a stabilit că domeniul de omogenitate se extinde de la $TaC_{0,43}$ la $TaC_{0,5}$, la temperatura de 2200°.

În ce privește faza γ (TaC), la 2200°, domeniul de omogenitate este între $TaC_{0,73}$ și $TaC_{0,96}$.

Faza Ta_2C (β), se prepară prin topirea componenților în arc electric (electrozi de W), în atmosferă de heliu, prin presarea și sinterizarea componenților la 2000°—2300° sau la 3200°—3400°, prin încălzirea cu grafit, între 2000° și 2600°, în atmosferă de hidrogen și metan, din reacția dintre oxizii de tantal și amestecuri de H_2-CH_4. Din determinările de difracție de neutroni s-a stabilit că Ta_2C cristalizează hexagonal într-o structură anti — CdI_2. Fiecare atom de carbon este înconjurat octaedric de șase atomi de tantal la distanță de 2,186 Å. Distanțele Ta $\longleftrightarrow$ Ta sînt de 3,021, respectiv 3,080 Å.

Monocarbura de tantal TaC (faza γ) se poate prepara prin:

— sinterizarea unui amestec de pulbere de tantal și cărbune la 2400°, în creuzet de grafit, în vid (10^{-4} Torr);

— prin presarea la rece a componenților și sintetizare la 2000° pînă la 2200°;

— prin încălzire la 2400°, în atmosferă de metan, a sîrmelor de tantal, degazate la 2300°, în vid (10^{-5} Torr);

— prin recoacerea pulberii de tantal cu grafit, în creuzet de grafit, în vid (sau în atmosferă de hidrogen sau de argon) la 1800° în topituri de compoziție Ta : Co = 1 : 2, Ta : Fe = 1 : 1.

— reducerea pentaoxidului de tantal cu cărbune, în vid, la 1070°;

— reacția dintre $TaCl_5$ și CH_4 la 1500° pînă la 3000°, sub o presiune de 1 pînă la 200 Torr.

În cuptor cu arc electric, cu electrozi de tantal și grafit, în atmosferă de argon, se pot obține monocristale de carbură de tantal.

Monocarbura de tantal cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate, tip NaCl. Constanta de rețea a variază în funcție de compoziția carburii. Astfel pentru $TaC_{0,74}$, a = 4,413 Å, iar pentru $TaC_{0,96}$, a = 4,454.

Pentru coeziunea rețelii TaC au o deosebită importanță nu numai legăturile Ta—C, ci și legăturile Ta—Ta. Datele asupra tăriei ambelor interacții diferă însă mult.

Ca și celelalte proprietăți fizice și punctul de topire variază în funcție de compoziția carburii; astfel $TaC_{0,89}$ se topește la 3650°, iar $TaC_{0,87}$ la 3750°. Monocarbura de tantal este o substanță galbenă aurie, cu luciu metalic, dură, care conduce electricitatea.

Siliciuri. După cum rezultă din studiile roentgenofrafice și metalografice, ca și din determinările punctelor de topire, pe probe sinterizate sub presiune, calcinate la 1800°, în atmosferă de hidrogen și răcite brusc, în sistemul Ta—Si există patru compuși: $Ta_{4,5\pm0,5}Si$, Ta_5Si_3, $TaSi_2$, care se topesc congruent și Ta_2Si al cărui punct de topire (2460° ± 100°) este foarte apropiat de acela al Ta_5Si_3 și care s-a format probabil, printr-o reacție peritectică între Ta_5Si_3 și topitură.

În timp ce tantalul este insolubil în siliciu, acesta din urmă se dizolvă, în tantal, la 1800°, însă foarte puțin (< 0,2% în greutate), formînd o soluție solidă (*faza* α).

Ca material pentru prepararea siliciurilor s-a folosit pulbere de tantal foarte pur și pulbere de siliciu (99,9%).

Sinterizarea are loc sub presiune la cald, în matrițe de grafit. Produși mai puri se obțin, prin încălzirea, în tub de molibden, la 1100°, în atmosferă de argon a amestecului presat la rece, pînă are loc complect reacția și încălzirea ulterioară la 1500°—1600°.

Siliciura $Ta_{4,5\pm0,5}Si$ care se prepară din elemente prin sinterizare sub presiune și calcinare sau topire ulterioară, cristalizează hexagonal (tip DO 19) și este probabil o fază stabilizată prin carbon (Pt$\sim$2510°). Tipul ideal de rețea este Ni_3Sn. Structura siliciurii $Ta_{4,5}$ Si pure nu este încă cunoscută.

Ditantalsiliciura, Ta_2Si mai rezultă prin încălzirea tantalului la 800°—1100°, în tub de cuarț închis, în prezență de urme de iod, cînd au loc reacții de transport chimic. Această siliciură cristalizează tetragonal ($a = 6,157$, $c = 5,039$ Å, $c/a = 0,818$) isotipă cu M_2B (M = Ta, Mo, Mn, Fe, Co, Ni). Are o rețea de tip $CuAl_2$, toate colțurile antiprismei fiind ocupate de atomii de tantal și siliciul în centru. Pt este de 2460° $\pm$ 100°.

Pentatantaltrisiliciura, Ta_5Si_3, există în două modificații, una de temperatură ridicată, faza β (T_1), în echilibru cu topitura și o fază α (T_2), de temperatură joasă, stabilă sub aproximativ 1900°. Ambele modificații au o structură tetragonală, însă din grupe spațiale diferite. Atomii de tantal se află în colțurile unei antiprisme, cu atomii de siliciu în mijlocul acesteia.

În prezența unor cantități mici de C, B sau N, faza Ta_5Si_3 formează o fază hexagonală de tip $D8_8$ (fază ternară — *Nowotny*).

Disiliciura de tantal, $TaSi_2$, se obține din elemente prin sinterizare sub presiune, la 1500°, în matrițe de grafit și omogenizare prin calcinare ulterioară la 1800° în hidrogen. Sub formă de monocristale rezultă din elemente sau siliciura pulverizată, în fiole de cuarț, cu halogen ca transportor, temperatura maximă fiind de 1100°, iar diferența de temperatură 120—150°.

Disiliciura are o structură hexagonală (C 40) tip $CrSi_2$ ($a = 4,781$, $c = 6,564$ Å, $c/a = 1,377$). Este izomorfă cu disiliciurile de niobiu, vanadiu și crom și prezintă o conductibilitate metalică.

Disiliciura este stabilă față de acizi minerali, cu excepția acidului fluorhidric; este atacată de hidroxizi alcalini topiți.

14.3.5.6. COMPUȘI CU BORUL (BORURI)

Încă din 1949, *Kiessling* a stabilit, în urma unor cercetări roentgenografice, pe aliajele sinterizate, existența următoarelor faze: Ta_2B, TaB, Ta_3B_4 și TaB_2. În probele cu compoziții cuprinse între Ta și Ta_2B, răcite brusc de la temperatura de 1950°, a fost pusă în evidență TaB_m, care, foarte probabil, este identică cu Ta_3B_2. În timp ce faza TaB_m pare să fie stabilă numai la temperaturi ridicate (se descompune la răcire în Ta și Ta_2B), din contra faza Ta_3B_2 este o fază de temperatură joasă.

Spre deosebire de TaB și TaB_2, fazele Ta_2B, Ta_3B_2, și Ta_3B_4 se topesc incongruent.

Pe baza unor determinări roentgenografice și analitice făcute cu multă atenție s-a dedus că fazele Ta_2B și Ta_3B_2 au compozițiile nestoichiometrice $Ta_{2,4}B$ și $Ta_{1,6}$ B.

Se pare că nu există o fază mai bogată în bor ca diborura.

Aceste aliaje de Ta—B se obţin din elemente sub formă de pulbere prin sinterizare, la 1800°—1900°, în vid, în cuptoare de înaltă frecvenţă; prin topirea în arc electric a unui amestec de hidrură de tantal şi pulbere de bor, sau industrial, prin reacţia, în arc electric, dintre Ta_2O_5, acid boric şi cărbune.

Proprietatea borului de a forma, pe lîngă legături Ta—B, şi legături covalente B—B prezintă o deosebită însemnătate pentru structura borurilor de tantal. La legăturile din reţea participă atît electronii *s* şi *d* ai tantalului, cît şi electronii de valenţă ai borului, cînd are loc o suprapunere a orbitalelor electronilor *d* ai Ta şi a electronilor de valenţă ai borului.

Faza Ta_2B, se obţine numai în absenţa carbonului, însă produşii preparaţi la temperatura ridicată, din amestecul echimolecular al celor două elemente, nu sînt niciodată puri, ci conţin monoborură şi tantal metalic (din cauza descompunerii). Se pare că, din reacţia în vid la 1400°, între tantal şi B_4C rezultă numai Ta_2B.

Borura Ta_2B cristalizează tetragonal într-o reţea tip Cu Al_2 (a = 5,780, c = 4,865 Å, c/a = 0,841). Este isotipă cu Mo_2B, W_2B Mn_2B, Fe_2B, Co_2B, Ni_2B, precum şi cu Ti_2B, Cr_2B şi Ta_2Si.

Structura constă din straturi de antiprisme pătratice de tantal, atomii de bor găsindu-se în golurile (interstiţiile) dintre aceste straturi, sub formă de atomi izolaţi. Geometric, atomii de bor formează lanţuri, prin reţea, cu o distanţă B—B = 2,43 Å.

Fiecare atom de bor este înconjurat, la distanţă egală (2,47 Å) de 8 atomi de tantal.

Faza TaB_m se formează din reacţia între Ta_2B şi Ta, la 1950° în vid şi răcire bruscă ulterioară. Foarte probabil este identică cu faza Ta_3B_2. Aceasta cristalizează tetragonal, cu o reţea tip U_3Si_2 (a = 6,184, c = 3,284 Å, c/a = = 0,523).

Monoborura de tantal, TaB, care se prepară din elemente în raport stoichiometric sau din hidrură de tantal şi bor cristalizează rombic cu o reţea tip CrB (a = 3,275, b = 8,660, c = 3,153 Å). Monoborura de tantal (isotipă cu VB, NbB, MoB, WB) face parte din clasa borurilor cu lanţuri de atomi de bor, în zig-zag (distanţa B $\longleftrightarrow$ B = 1,86 Å, iar ∢ dintre legături de 116°).

Borura Ta_3B_4, poate fi preparată din elementele componente numai în absenţa carbonului. Cristalizează rombic (a = 3,284, b = 13,98, c = 3,129 Å), într-o reţea tip Cr_3B_4 (isotipă şi cu Nb_3B_4 şi Mn_3B_4), care conţin lanţuri duble de atomi de bor.

Diborura de tantal, TaB_2, se poate prepara prin mai multe metode:

— din pulberea elementelor prin presare la cald (1500°—1800°);

— din amestecuri stoichiometrice de TaH_2 şi B, pulverizate, presate şi încălzite în atmosferă de hidrogen, la 1200°—1300°;

— prin reducerea amestecului de oxizi ($5\,Ta_2O_5 + 9\,B_2O_3$) cu sodiu metalic într-un reactor de oţel, la 815°, în gaz inert;

— prin presarea la cald (1500°—2900°) a unor amestecuri de TaC şi B sau Ta şi B_4C;

— din reacţia între pulbere de tantal şi vapori de triclorură de bor, (cînd se obţine o pulbere foarte pură de TaB_2).

Diborura de tantal cristalizează hexagonul, într-o structură de tip AlB_2. Structura corespunde unei rețele stratificate cu straturi paralele, alternative de atomi de bor și tantal aranjați hexagonal.

Fiecare atom de tantal, are în acelaș strat 6 atomi de Ta vecini la distanța de 3,09 Å, iar în straturile următoare cîte un vecin la distanța de 3,24 Å. Atomii de bor au, în acelaș plan al rețelii 3 vecini apropiați la distanța $B \longleftrightarrow B = 1,79$. Este isomorfă cu TiB_2, ZrB_2, UB_2, NbB_2, CrB_2.

Diborura se topește la 3150°, este dură și conduce curentul electric. Este stabilă la aer pînă la 800°—900°. Nu este atacată, la temperatura obișnuită, de HCl, HNO_3 și apa regală. La cald este atacată încet de H_2SO_1 și HF. Se descompune, prin topire, cu hidroxizi, peroxizi, carbonați și disulfați alcalini.

14.3.5.7. HALOGENURI ȘI OXOHALOGENURI

Ca și la niobiu și în cazul tantalului halogenurile cele mai stabile și mai importante sînt acelea în care metalul are starea de oxidare V. Prin reducerea acestora cu tantal, aluminiu se obțin halogenuri în stări de oxidare inferioare, dintre care unele sînt nestoichiometrice, iar altele sînt de fapt compuși cu atomi de tantal *cluster*.

Spre deosebire de niobiu, în afară de Ta F_5, nu se cunosc alte fluoruri.

În cazul clorului și bromului se cunosc compușii hidratați $Ta_6X_{14} \cdot 8\ H_2O$ și $Ta_6X_{14} \cdot 6H_2O$. Clorul mai formează și compușii: $Ta_6Cl_{14} \cdot n\ H_2O$ (n = 10,9), $Ta_6Cl_{15} \cdot 7H_2O$ și $Ta_6Cl_{16} \cdot 9H_2O$) iar bromul și hidratul $Ta_6Br_{15} \cdot 8H_2O$ (tabelul 14.4).

Tabelul 14.4

Halogenurile tantalului

X/Ta	F	Cl	Br	I
2				
2,33			$TaBr_{2,33}$	$TaI_{2,33}$
2,5		$TaCl_{2,5}$	$TaBr_{2,5}$	$TaI_{2,5}$
2,67				
3		$TaCl_{2,9}$–$TaCl_{3,1}$	$TaBr_{2,9}$–$TaBr_{3,1}$	
4		$TaCl_4$	$TaBr_4$	TaI_4
5	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaI_5

Combinațiile cu fluorul. În literatură în afară de TaF_5 este menționat de unii autori și compusul TaF_3, care s-ar obține din reacția între pulbere de tantal și HF lichid anhidru, la 225° în autoclavă, sub formă cristalină, alături de TaF_5 amorfă. După Schäffer (1966) acest compus este probabil instabil termodinamic, fără un anumit conținut de oxigen.

Pentafluorura de tantal, TaF_5, se prepară prin încălzirea la 300° a pulberii de tantal, în curent de fluor, într-un tub de nichel sau *metal Monel*; pentafluorura condensată, prin răcire într-un recipient de Ni este purificată prin

sublimare. Se mai poate prepara prin acțiunea acidului fluorhidric gazos asupra tantalului, la 300°, sau din reacția între $TaCl_3$ și acid fluorhidric lichid anhidru, eliminînd excesul de acid fluorhidric și acidul clorhidric care rezultă.

Pentafluorura este o substanță cristalină, incoloră, cu simetrie monoclinică, fiind izotipă cu NbF_5 și MoF_5.

Pe baza determinărilor de difracție de electroni, între 20° și 200°, s-a ajuns la concluzia, că în fază gazoasă molecula este tetrameră. Viscozitatea și valoarea ridicată a *constantei Trouton*, pentru topiturile de TaF_5 se datorează probabil unei polimerizări cu formare de punți de fluor. Acest fapt a fost confirmat și din spectrul de vibrație. Pentafluorura se topește la 95,1° și fierbe la 229,2°. Este o substanță foarte higroscopică, care devine delicvescentă la aer umed.

Se dizolvă în acid azotic concentrat și acid clorhidric la temperatura obișnuită. În acid sulfuric, este puțin solubilă, dar prin încălzire se dizolvă, cu degajare de acid fluorhidric.

Pentafluorura este solubilă, în alcool etilic, acid acetic și cloroform.

Prin încălzire cu difluorură de Xenon formează aducții $2TaF_5 \cdot XeF_2$ și $TaF_5 \cdot XeF_2$; în schimb nu reacționează cu tetrafluorura de xenon.

Oxofluoruri. Se cunosc următorii compuși: $TaOF_3$, TaO_2F și Ta_3O_7F.

Oxotrifluorura de tantal, Ta OF_3, se obține din reacția între pentafluorură și bioxid de siliciu, la cald. Spre deosebire de aceasta, celelalte oxofluoruri au fost studiate mai deaproape.

Dioxofluorura de tantal, TaO_2F, a fost preparată prin încălzirea, timp de o oră, la 250° a rezidiului obținut la evaporarea pînă la uscare, după filtrare, a unei soluții de tantal metalic sau Ta_2O_5 în acid fluorhidric 48%. Substanța cristalizează cubic ($a = 3{,}896 \pm 0{,}003$ Å), cu o structură de tip Re O_3, în care atomii de fluor și oxigen sînt repartizați statistic, în poziții octaedrice în jurul atomului metalic și este izotipă cu NbO_2F. Dioxofluorura de tantal este stabilă la aer pînă la 300°; prin încălzire la 500° trece în Ta_2O_5.

În spectrul de absorbție în UV se observă două benzi largi, la aproximativ 1100—650 cm^{-1}, care pot fi atribuite vibrațiilor de întindere ale catenelor infinite (—Ta—O—Ta—O).

Heptaoxotritantalofluorura, se obține, fie prin încălzirea la 800°—1300°, a unor amestecuri Ta_2O_5—TaO_2F (în raportul molar 1 : 1) în capsule de platină închise, fie prin descompunerea termică a dioxofluorurii, în curent de argon la 850° după reacția:

$$7TaO_2F(s) \rightleftharpoons 2Ta_3O_7F(s) + TaF_5(g)$$

Determinările roentgenografice pe monocristale au arătat că produsul obținut după prima metodă are o structură rombică de tip $LiNb_6O_{15}F$ ($a = 16{,}690$, $b = 3{,}935$, $c = 8{,}915$ Å), pe cînd acela obținut prin descompunerea dioxofluorurii, cristalizează rombic, tip U_3O_8 ($a = 6{,}478$, $b = 10{,}496$, $c = 3{,}907$ Å). Prin încălzire la 1150°, în capsulă închisă de platină, această modificație trece monotrop în cealaltă.

Compușii cu clorul. În sistemul Ta—Cl s-au pus în evidență și s-au caracterizat următoarele faze: $TaCl_{2,5}$, $TaCl_{3\pm x}(TaCl_{2,9} - TaCl_{3,1})$, $TaCl_4$ și $TaCl_5$.

În literatură sînt descrise faze cu un raport Cl/Ta $< 2{,}5$ însă acestea nu pot fi termodinamic stabile.

În afară de $TaCl_{2,5}(Ta_6Cl_{15})$, se cunosc o serie de hidrați ai unor cloruri ca: $Ta_6Cl_{14} \cdot 10\ H_2O$, $Ta_6Cl_{14} \cdot 9\ H_2O$, $Ta_6Cl_{14} \cdot 8\ H_2O$, $Ta_6Cl_{15} \cdot 7H_2O$, $Ta_6Cl_{16} \cdot 9H_2O$, $Ta_6Cl_{17} \cdot x\ H_2O$, care conțin grupe (Ta_6Cl_{12}). Această grupare (Ta_6Cl_{12}) apare neschimbată ca ion complex în soluții precum și ca grupă structurală în cristalele diferitelor cloruri inferioare sau a derivaților lor. Aceste grupe pot avea, atît în soluție, cît și în combinațiile solide, sarcinile 2^+, 3^+ și 4^+.

Faza „$TaCl_3$" are un domeniu de omogenitate cuprins între aproximativ $TaCl_{2,9}$ pînă la $TaCl_{3,1}$.

Faza Ta_6Cl_{15}, se obține din tantal sub formă de foiță și $TaCl_5$, prin *procedeul celor trei temperaturi*. Dacă foița de tantal, care se găsește la un capăt al unui tub de cuarț, în care s-a făcut vid, este încălzită la 630°, iar celălalt capăt al tubului, în care se află $TaCl_5$, este încălzit la 315°, atunci la o temperatură medie de 470° se separă pe pereții tubului o pătură cristalină neagră, care prin sfărîmare dă o pulbere cafenie închis pînă la brun măslinie. Acest compus se mai poate prepara din reacția între $TaCl_5$ și Al(T_1 = 400°, T_2 = = 200°) și eliminînd apoi excesul de $TaCl_5$ și triclorura de aluminiu rezultată sau prin reducerea vaporilor de $TaCl_5$ cu Cd la 700°.

Prin prima metodă, a celor *trei temperaturi* se obțin cristale foarte pure.

Monocristalele de Ta_6Cl_{15} au o simetrie cubică centrată (a = 20,286 Å); elementul structural determinant este grupa tridimensională $[Ta_6Cl_{12}]$ infinit încatenată. Octaedrul caracteristic acesteia stabilizat prin legături Ta—Ta, are o structură riguros regulată. Atomii de clor se află în vîrfurile unui cub octaedru. Ta_6Cl_{15} începe să se descompună deasupra temperaturii de 380°. Substanța nu este atacată de apă (fig. 14.17).

Compuși hidratați. $Ta_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$ se poate obține prin mai multe metode, însă în stare pură (fără $[Ta_6Cl_{12}]^{3+}$) se prepară din extractul, slab acid, al produșilor de reducere cu cadmiu metalic al pentaclorurii de tantal, prin tratare cu HCl și concentrare în curent de argon (fără oxigen), pînă la cristalizare completă. Se prezintă sub formă de cristale trigonale verzi strălucitoare.

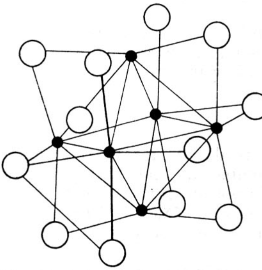


Fig. 14.17. Structura unității structurale $[Ta_6Cl_{12}]$ din Ta_6Cl_{15} (cercurile pline reprezintă atomii de Ta, iar cele goale atomii de clor).

Cei șase atomi de tantal formează o bipiramidă tetragonală alungită, care este înclinată cu aproximativ 45° spre axa trigonală. Doisprezece atomi de clor se grupează, în jurul poliedrului Ta_6, în sfera de coordinație, dînd ionul complex $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$. Acești ioni sînt asociați cu doi ioni Cl^- și patru molecule de apă pentru a forma $Ta_6Cl_{14} \cdot 4\ H_2O$; aceste grupe se află în straturi, care alternează cu moleculele de apă rămase, pentru a da o compoziție globală a $Ta_6Cl_{14} \cdot 8\ H_2O$.

Moleculele de apă sînt foarte strîns legate, deoarece în etuvă la 60°, după 12 ore, pierderea este de numai 0,17%.

Substanța este foarte puțin solubilă în apă rece, dar se dizolvă ușor în alcool etilic, dînd o soluție verde; în solvenți nepolari este insolubilă.

Cu schimbători de ioni, pot fi înlocuiți ionii de clor, care disociază, cu Br^-, SO_4^{2-}, ClO_4^- etc. obținîndu-se hidrații respectivi.

Se pare că mai există și hidrații: $Ta_6Cl_{14} \cdot 9\ H_2O$ (care se dizolvă mai repede în apă și alcooli decît octohidratul) și $Ta_6Cl_{14} \cdot 10\ H_2O$.

Compusul $Ta_6Cl_{15} \cdot 7\ H_2O$ se prepară în modul următor: o soluție de 500 mg $Ta_6Cl_{14} \cdot 8\ H_2O$ în 50 ml de alcool metilic este turnată în 500 ml H_2O de 80° și după ce se trece (timp de 24 ore) un curent de aer se adaogă HCl conc. Precipitatul cristalin care se formează după cîtva timp, este filtrat, spălat cu HCl—2*n* și apoi uscat în exsicator de vid pe KOH. Se prezintă sub formă de cristale hexagonale cafenii.

Magnetismul corespunde aproape exact la un electron impar.

Substanța este solubilă în alcool etilic la cald, iar în alcool metilic chiar la temperatura obișnuită. Spectrul electronic al soluției în alcool metilic, prezintă benzile de absorbție caracteristice treptei $[Ta_6Cl_{12}]^{3+}$, din spectrul combinației solide.

În ce privește hidratul $Ta_6Cl_{15} \cdot 6\ H_2O$, care se obține prin concentrarea soluțiilor —$[Ta_6Cl_{12}]^{3+}$ în HCl 0,1*n*, se pare că este identic cu heptahidratul respectiv.

Un hidrat $Ta_6Cl_{16} \cdot x\ H_2O$, care n-a fost studiat mai amănunțit, se obține prin tratarea cu apă oxigenată a unei soluții apoase slab clorhidrice, care conține $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ și încălzirea pînă la apariția culorii roșii caracteristice ionului $[Ta_6Cl_{12}]^{4+}$ și concentrare ulterioară pînă la cristalizare.

Faza $TaCl_{3\pm x}$, se prepară prin reducerea cu tantal metalic a vaporilor de pentaclorură de tantal, folosind procedeul *celor trei temperaturi*. Astfel, tantalul sub formă de foiță, care se găsește într-un capăt al unui tub de cuarț, în care s-a făcut vid, este încălzit la 600°—620°, în timp ce capătul celălalt al tubului, care conține $TaCl_5$ este încălzit la 305°. În partea centrală a tubului, care este menținută la 365°, se depune, pe pereții tubului, un strat cristalin de $TaCl_{3,0}$. Variind temperatura de separare, între 325° și 407° se obține produși cu o compoziție oarecare, în limitele domeniului de omogenitate al fazei (2,9—3,1).

Această fază se mai poate prepara prin descompunerea termică a tetraclorurii la 340°, îndepărtînd pentaclorura care rezultă. Pe baza studiilor termogravimetrice disproporționarea: $2\ TaCl_4 \rightleftharpoons TaCl_3 + TaCl_5$ începe la aproximativ 280° și se termină la aproximativ 340°. Triclorura se prezintă sub formă de cristale negre, a căror pulbere se comportă asemenea grafitului, ceeace indică o rețea stratificată. Din determinările magnetice rezultă că este paramagnetică, susceptibilitatea depinzînd foarte puțin de intensitatea cîmpului și că în rețea există legături Ta—Ta. Din studiile termogravimetrice rezultă că la 340° are loc o descompunere lentă, care la 440° devine mai energică și se termină la 490°. Pierderea totală în greutate corespunde la $TaCl_2$; ca al doilea produs de reacție rezultă $TaCl_4$ și nu $TaCl_5$, cum ar fi fost de așteptat.

În stare uscată, la temperatura obișnuită este relativ stabilă la aer. Prin încălzire însă, la 210°—370° se oxidează.

Triclorura cristalizată nu reacţionează la temperatura camerii cu H_2O, HCl—2n şi H_2SO_4—2n; nici acidul clorhidric concentrat nu o atacă vizibil la cald. În schimb reacţionează la cald cu NaOH—2n sau 5 n, cu degajare de hidrogen.

Tetraclorura de tantal, $TaCl_4$, poate fi preparată prin reducerea vaporilor de pentaclorură de tantal cu aluminiu, în tub închis, la cald. În acest scop, foiţa de aluminiu este încălzită la 400°, într-unul din capetele tubului, iar pentaclorura de tantal, la 200°, la celălalt capăt (al tubului). Tetraclorura se depune, sub formă de cristale negre, pe pereţii tubului, în zona medie.

Reducerea pentaclorurii se poate face şi cu tantal, după procedeul *celor trei temperaturi*. Tubul de cuarţ, de o formă specială, conţine la unul din capete tantal sub formă de foiţă, care este încălzit la 630°, în timp ce la celălalt capăt se află pentaclorura, încălzită la 280°. Tetraclorura se depune într-o zonă intermediară, încălzită la 280°—290°. Înainte de deschiderea tubului, tetraclorura este încălzită la 200°, pentru ca $TaCl_5$, care o impurifică, să sublimeze. Deşi reacţia durează mai mult, totuşi reducerea cu tantal este preferabilă, fiindcă nu mai intervine alt metal decît tantalul.

Tetraclorura de tantal cristalizează sub formă aciculară şi este izomorfă cu $NbCl_4$. Diamagnetismul observat ca şi în cazul $NbCl_4$ pledează pentru existenţa în reţea a unor perechi *M—M*. Densitatea dedusă din datele roentgenografice $d = 4{,}32$ g/cm³ coincide foarte bine cu valoarea determinată picnometric ($d_4^{20°} = 4{,}35$ g/cm³). Tetraclorura este stabilă la aer uscat, în schimb la aer umed are loc o cedare de HCl şi oxidare, colorîndu-se în brun.

Prin încălzire se descompune, fără să se topească, dînd pentaclorură în stare de vapori şi triclorură. Din determinările termogravimetrice rezultă că această descompunere începe la 280° şi se termină la aproximativ 340°. Prin descompunerea tetraclorurii în tub închis, în vid, la 500°—600° (cealaltă parte a tubului fiind la temperatura obişnuită) se obţine un sublimat de $TaCl_5$ şi un rezidiu, de culoare închisă, care prin fierbere cu HCl-2n dă o soluţie verde ca smaragdul de $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$. Prin încălzire în aer se formează un sublimat de $TaCl_5$ şi rămîne un rezidiu alb de Ta_2O_5.

Cu apa, acid clorhidric şi sulfuric diluaţi rezultă soluţii cafenii, cînd însă, din cauza hidrolizei şi oxidării se formează un precipitat floconos. Soluţiile albastre-verzui, în HCl concentrat, devin cafenii prin diluare. Tetraclorura de tantal reacţionează cu soluţii de hidroxid de sodiu (2*n* şi 5*n*), cu degajare de hidrogen şi separarea unei substanţe brune.

Tetraclorura se dizolvă în alcool etilic (care conţine apă) cu o culoare cafenie, dar este insolubilă în benzen, ciclohexan şi pentan.

Este un reducător mai puternic decît tetraclorura de niobiu, deoarece prin încălzire în tub închis, la 320° cu un exces de $NbCl_5$, are loc reacţia: $NbCl_5 + TaCl_4 \longrightarrow NbCl_4 + TaCl_5$. Cu piridină, fenantrolină şi dipiridil formează compuşi de adiţie: $TaCl_4 \cdot 2\,Py$, $TaCl_4 \cdot dipy$, $TaCl_4 \cdot phen$.

Pentaclorura de tantal, $TaCl_5$, poate fi preparată pe mai multe căi:

— prin clorurarea directă a metalului, sub formă de pulbere sau compactă, în curent de clor diluat cu azot sau argon, la temperatura de 300°—350°, cînd pentaclorura sublimează, metodă folosită pentru prima oară de *Berzelius* în 1825:

— prin acțiunea acidului clorhidric gazos uscat asupra metalului încălzit la 350°—400°. La temperaturi mai ridicate se formează și triclorură de tantal, care însă rămîne în tubul de reacție deoarece nu este volatilă;

— prin acțiunea clorului asupra unui amestec de pentaoxid de tantal și cărbune, la 400°—1000°. Se procedează în felul următor: amestecul de Ta_2O_5 și C este mai întîi complect uscat prin calcinare la 500°, în curent de azot și apoi este supus acțiunei clorului pur la 350°. Pentaclorura formată este trecută, împreună cu excesul de clor, peste cărbune pur, încălzit la 750°, în scopul îndepărtării impurităților cu oxigen;

— prin refluxarea, la presiunea atmosferică, a pentaoxidului de tantal cu octoclorpropan sau hexacloropropen;

— prin acțiunea unor agenți clorurați anorganici (mono și diclorură de sulf, clorură de tionil, pentaclorură de fosfor, triclorură de aluminiu) asupra oxidului obținut prin deshidratarea acvatului respectiv ($Ta_2O_5 \cdot xH_2O$).

Pentaclorura de tantal sublimată, în vid, la 200° se condensează sub formă de ace incolore care se topesc la 216,5°—217°.

Din determinările roentgenografice rezultă că este izomorfă cu $NbCl_5$, prezentînd o simetrie monoclină, ceeace a dus la concluzia, că rețeaua este formată din grupe Ta_2Cl_{10}. Interpretarea spectrelor IR și Raman este în concordanță cu această ipoteză.

În stare gazoasă, pentaclorura este monomeră. Din determinările de difracție ale electronilor a rezultat că molecula are o structură trigonal-bipiramidală, fiecare atom de tantal fiind înconjurat de 5 atomi de clor la distanță egală. Distanțele inter-atomice Ta $\longleftrightarrow$ Cl $= 2,30 \pm 0,03$, Cl $\longleftrightarrow$ Cl $= 3,20$ Å.

Pentaclorura de tantal se descompune la aer umed cu eliminare de acid clorhidric; cu apă hidrolizează dînd final $Ta_2O_5 \cdot x\,H_2O$.

Dacă un amestec de vapori de $TaCl_5$ și oxigen, antrenat de un curent de argon, este trecut printr-un tub încălzit, sub 1000° se formează $TaOCl_3$; dacă tubul este încălzit la 1200° se obține β-Ta_2O_5 cristalin.

Pentaclorura nu se dizolvă complect în acid clorhidric nici la fierbere, ci se descompune cu formare de $Ta_2O_5 \cdot x\,H_2O$, iar în acid sulfuric se descompune cu degajare de acid clorhidric. În schimb se dizolvă în acid fluorhidric. Pentaclorura are proprietățile unui puternic acceptor de electroni. De aceea se comportă ca un acid Lewis față de foarte multe substanțe organice și solvenți, care conțin în molecula lor perechi de electroni liberi. Acesta este cazul în special al combinațiilor care conțin oxigen, azot și sulf, cînd se formează de cele mai multe ori aducți 1: 1 sau 1: 2. Uneori, mai rar decît în cazul pentaclorurii de niobiu, are loc totodată reducerea tantalului la starea de oxidare IV.

Cu CCl_4, $CHCl_3$, C_2H_5Br și CS_2 se pot obține soluții nu prea concentrate, solubilitatea fiind mult mărită odată cu creșterea temperaturii. Prin încălzirea la 250° în atmosferă de argon a unui amestec de $TaCl_5$ și NH_4Cl în raportul molar 1: 1,4 pînă nu se mai formează nici un sublimat, se obține un reziduu, care după încălzire la 350° constă din $TaNCl_2$. Acesta este polimer și prezintă în spectrul IR o bandă largă de absorbție, de la 400 pînă la 1000 cm^{-1}, care poate fi atribuită vibrațiilor de valență în catenele (—TaNTaNTaN--). Structura este identică cu aceea a compusului $(NbNCl_2)_x$.

Acest compus, de culoare verde gălbuie este stabil cel puţin pînă la 500° şi nu este hidrolizat de umiditatea din aer. Cu excepţia acidului fluorhidric este insolubil în acizii minerali, chiar la încălzire îndelungată; în schimb este descompus de hidroxizi alcalini la fierbere, cu formare de $Ta_2O_5 \cdot x\,H_2O$.

Oxocloruri de tantal. Se cunosc în mod sigur compuşii $TaOCl_2$ şi $TaOCl_3$, în timp ce pentru TaO_2Cl şi Ta_3O_7Cl există numai unele indicaţii că s-ar putea obţine.

Oxodiclorura de tantal, $TaOCl_2$, se prepară după următoarele reacţii (pentaclorura fiind în exces) prin încălzire, în tub închis, în care s-a făcut vid:

$$2Ta + 5SiO_2 + 8TaCl_5 \longrightarrow 10TaOCl_2 + 5SiCl_4 \quad (500° \longrightarrow 450°)$$

$$Ta + Ta_2O_5 + 2TaCl_5 \longrightarrow 5TaOCl_2 \quad (500° \longrightarrow 400°)$$

Oxodiclorura rezultată se separă în partea rece a tubului; excesul de $TaCl_5$ ca şi $SiCl_4$ sînt îndepărtate prin evaporare. Se prezintă sub formă de cristale negre. Din determinările roentgenografice rezultă că are aceiaşi structură ca şi $NbOCl_2$. Este o substanţă diamagnetică. Încălzită la 400° în vid, se descompune:

$$2TaOCl_2(s) \longrightarrow TaO_2(s) + TaCl_4(g)$$

iar mai departe

$$TaO_2 \longrightarrow Ta + Ta_2O_5$$

$$TaCl_4 \longrightarrow TaCl_{x(x<4)} + TaCl_5$$

Oxidiclorura de tantal este stabilă la aer. Apa o atacă abia la fierbere îndelungată. Nu este atacată nici la fierbere de HCl şi H_2SO_4 concentraţi sau HNO_3-$2n$, în schimb prin încălzire cu HNO_3 concentrat se formează Ta_2O_5. Cu NaOH 40% reacţionează, cu degajare de hidrogen şi formare de tantalat (V) de sodiu.

Oxotriclorura de tantal, $TaOCl_3$, rezultă ca produs secundar sau fază intermediară într-o serie de reacţii.

În stare pură, solidă, se obţine prin încălzirea la 65°, în vid, a aductului pentaclorurii de tantal cu eter:

$$TaCl_5 \cdot O(C_2H_5)_2 \longrightarrow TaOCl_3 + 2C_2H_5Cl$$

Oxotriclorura de tantal este o substanţă albă foarte higroscopică, dar insolubilă în solvenţi nepolari. Nu poate fi sublimată, fără să se descompună, nici în vid; prin încălzire îndelungată la 100°—150° pierde clor, la 275° se formează un sublimat de $TaCl_5$, iar la 490° se descompune complect în Ta_2O_5 şi $TaCl_5$.

În stare gazoasă este monomeră. În spectrul IR se observă la 837 cm^{-1} banda de absorbţie de intensitate medie, corespunzătoare vibraţiei de valenţă Ta—O.

Compuşii cu bromul. În ce priveşte fazele din sistemul Ta—Br. datele din literatură sînt mai puţin concludente, decît în cazul sistemelor anterioare. Astfel, dacă existenţa compuşilor $TaBr_4$ şi $TaBr_5$ este unanim recunoscută,

în schimb părerile sînt împărţite în ce priveşte bromurile inferioare. După unii autori ar exista o tribromură, iar după alţii faza ar avea compoziţia $TaBr_{2,9}$ — $TaBr_{3,1}$.

De asemenea se pare că n-ar exista o dibromură ($TaBr_2$) ci numai fazele $TaBr_{2,33}(Ta_6Br_{14})$ şi $TaBr_{2,5}(Ta_6Br_{15})$.

Faza $TaBr_{2,33}(Ta_6Br_{14})$ a fost preparată prin reducerea pentabromurii de tantal, cu aluminiu (sub formă de foiţă), într-un tub de cuarţ închis, în care s-a făcut vid, un capăt fiind încălzit la 450°, iar celălalt la 280°. După îndepărtarea bromurii de aluminiu rezultate şi a pentabromurii de tantal nereacţionate, rămîne compusul Ta_6Br_{14}, sub formă unei pulberi verzi. Aceasta se dizolvă în apă dînd o soluţie verde intens, care conţine ionii $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$.

Compusul $Ta_6Br_{14} \cdot 8\ H_2O$, în stare pură (care să nu conţină $[Ta_6Br_{14}]^{3+}$) se obţine din extractul slab acid al produşilor de reducere a pentabromurii de tantal cu cadmiu metalic prin tratare cu acid bromhidric şi concentrare, în atmosferă de argon (fără oxigen) pînă la cristalizare complectă. Se prezintă sub formă de plăcuţe hexagonale strălucitoare aproape negre, care prin sfărâmare dau o pulbere verde închis. Substanţa se dizolvă complect în apă, alcool etilic şi metilic. La aer nu este stabilă, oxidîndu-se în timp (se constată prezenţa ionilor $[Ta_6Br_{12}]^{3+}$). În soluţie apoasă, se constată că numai doi din cei 14 atomi de brom sînt ionizaţi şi pot să fie precipitaţi cu azotat de argint sau înlocuiţi cu ioni OH^-, Cl^-.

Soluţiile apoase care conţin ionii $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$ sînt oxidate încet de către oxigenul din aer; mai repede sînt oxidate soluţiile în alcool metilic, acidulate cu HCl, cînd culoarea trece din verde în roşu ($[Ta_6Br_{12}]^{4+}$). Cu diferiţi reducători ($SnCl_2$, pulbere de zinc, Cr^{II}, V^{II}) soluţiile devin iar verzi şi conţin ionul $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$.

Faza $TaBr_{2,5}(Ta_6Br_{15})$, se poate obţine din reacţia între Ta_6Br_{14} şi $TaBr_5$ la 500°, sau prin reducerea compusului Ta_6Br_{17} cu tantal la 606°.

Metoda de preparare cea mai bună constă în reducerea vaporilor de pentabromură cu tantal metalic în tub de cuarţ, închis, în vid, după procedeul *celor trei temperaturi:* $T_1(Ta) = 620°$, $T_2(TaBr_5) = 330°$, cînd Ta_6Br_{15} se separă la $T_3 = 450°$, sub forma unui produs cristalin negru.

Determinările roentgenografice au condus la o reţea cubică ($a = 21,290$ Å) şi că această bromură este izostructurală cu Ta_6Cl_{15}. Este paramagnetică, momentul magnetic corespunzînd la un electron impar.

Hidratul $Ta_6Br_{15} \cdot 8\ H_2O$ se obţine prin oxidarea unei soluţii apoase de $Ta_6Br_{14} \cdot 8\ H_2O$ cu cantitatea calculată dintr-o soluţie de $KBrO_3 - 0,01\ n$ şi agitare pînă la cristalizare, după adăugare de HBr (fără brom!). Este paramagnetică şi momentul magnetic corespunde la un electron impar pentru fiecare grupă Ta_6.

Se dizolvă în apă şi alcool etilic la cald, iar în alcool metilic la temperatură obişnuită.

Hidratul $Ta_6Br_{15} \cdot 6H_2O$ se obţine prin concentrarea soluţiilor ce conţin $[Ta_6Br_{12}]^{3+}$, în HBr-0,1n.

Hidratul $Ta_6B_{16} \cdot 7\ H_2O$, se obţine analog compusului $Ta_6Br_{15} \cdot 8\ H_2O$, însă în prezenţa unui exces de $KBrO_3$. Substanţa prezintă un paramagnetism independent de temperatură. Apariţia în spectrul IR la 412 cm^{-1} a vibraţiei

de valență Ta—O, indică că substanța conține în rețea grupe OH, ca și $Nb_6Cl_{16} \cdot 7\ H_2O$.

Nu se cunoaște Ta_6Br_{16} anhidră.

Bromura Ta_6Br_{17}, se obține în stare pură sub forma unui produs brun, prin calcinarea tetrabromurii la 426°—435° și îndepărtînd, prin sublimare, la 225° pentabromura, care rezultă în acelaș timp. Din datele roentgenografice rezultă că nu are o structură corespunzătoare trihalogenurilor de Nb și Ta. Deoarece cu apa formează o soluție verde, caracteristică pentru ionul $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$ a fost formulată ca $[Ta_6Br_{12}]Br_5$.

Tribromura de tantal $TaBr_3$, rezultă la disproporționarea tetrabromurii de tantal la 300°, ca produs intermediar la reducerea vaporilor de pentabromură cu hidrogen la 700°, și prin acțiunea acidului bromhidric asupra tantalului la 550°. Mult mai convenabil se obține prin metoda „celor trei temperaturi"; tantalul este încălzit la 620°, pentabromura la 320°, iar tribromura se depune în zona medie, care este menținută la 380°. Variind temperatura, la care este încălzit tantalul și aceea a zonei de separare a tribromurii se pot obține faze ca $TaBr_{3,16}$ și $TaBr_{2,86}$. Debyeograma tribromurii este foarte asemănătoare cu aceea a triclorurii.

La presiune normală și redusă, tribromura este stabilă pînă la aproximativ 200°. La aer fumegă, iar acidul azotic o descompune ușor cu degajare de brom.

Față de apă, acizi și baze se comportă foarte asemănător triclorurii.

Tetrabromura de tantal, $TaBr_4$ poate fi preparată prin reducerea vaporilor de pentabromură de tantal (în echilibru cu $TaBr_5$ lichidă la 250°) cu foiță de aluminiu, menținută la 500°, sau prin simpla încălzire a reactanților împreună la 250°, în tub închis, în care s-a făcut vid. Excesul de $TaBr_5$ și $AlBr_3$ rezultată sînt îndepărtate prin sublimare la 225°.

Tetrabromura se mai poate prepara prin reducerea vaporilor de pentabromură cu tantal metalic, în tub închis, după procedeul celor trei temperaturi. Condițiile optime pentru preparare sînt: $t_0(TaBr_{5(l)}) = 300°$, t_2 (Ta metal) $=$ $= 620°$ și t_1 $(TaBr_4) = 310°$ (deoarece deasupra acestei temperaturi rezultă bromuri inferioare).

Tetrabromura se separă, sub formă de cristale mari brune-negre, pe pereții tubului de reacție. Are o rețea rombică ($a = 8{,}58$, $b = 9{,}30$, $c = 7{,}21$ Å), care conține patru unități $TaBr_4$ și este izomorfă cu $TaCl_4$ și $NbBr_4$. Este diamagnetică, ceea ce indică existența unor perechi Ta—Ta, în rețeaua cristalină. Tetrabromura este puțin higroscopică, la aer devenind delicvescentă. Se dizolvă în apă cu o culoare brună, lăsînd un rezidiu brun floconos.

Tetrabromura de tantal formează aducți 1:2 cu piridină și acetonitril, iar cu fenantrolina și bipiridilul, aducți de tipul $TaBr_4 \cdot L$.

Pentabromura de tantal, $TaBr_5$, se prepară pe mai multe căi:

— prin acțiunea vaporilor de brom (antrenați de un curent de gaz inert, argon sau azot uscat și pur) asupra tantalului metalic, la aproximativ 500°, în tub deschis (ca și $NbBr_5$);

— din tantal și brom în exces la 350°—450°, în tub închis, în vid, sau încălzind metalul la 400°—450° cu brom (la presiunea de 250 Torr) într-o aparatură specială, închisă și în vid, excesul de brom fiind solidificat cu azot lichid, într-un recipient anexă al aparaturii;

— prin acțiunea acidului bromhidric asupra metalului la 375°;

— prin încălzirea, la 700°—860°, a unui amestec intim de Ta_2O_5 și cărbune pur (amestecul este uscat mai întîi la 300° într-un gaz inert) într-un curent de gaz inert (bioxid de carbon, azot sau argon) încărcat cu vapori de brom;

— din reacția între pentaoxid de tantal și tetrabromură de carbon, în tub închis la 200°;

Pentabromura este purificată prin sublimare (de mai multe ori) la 45°—80° în vid (10^{-4} Torr). Cristalizează sub formă de ace sau plăcuțe de culoare portocalie, care se topesc la 280° ± 1°. Are o rețea de simetrie rombică ($a = 6{,}125$, $b = 12{,}92$, $c = 18{,}60$ Å) și este izostructurală cu $NbBr_5$.

În stare gazoasă pentabromura este monomeră. Pe baza studiilor de difracție de electroni s-a stabilit că, în stare de vapori, molecula are structura unei bipiramide trigonale, cu cinci atomi de brom echidistanți în jurul atomului metalic central ($Ta \longleftrightarrow Br = 2{,}45 \pm 0{,}03$ Å). Distanța $Br \longleftrightarrow Br = 3{,}45$ Å. Spectrele de vibrație ale pentabromurii solide pot fi interpretate în ipoteza unor gupe dimere, cu simetrie D_{2h}, formînd doi octaedri cu o muche comună. Valoarea relativ ridicată a *constantei Trouton* indică o asociere puternică a pentabromurii și în stare topită. Tendința de a forma molecule duble este în concordanță cu proprietățile de acid Lewis a pentabromurii și a numărul de coordinație 6 observat în mulți compuși de coordinație ai tantalului.

Pentabromura este foarte higroscopică și fumegă la aer umed; cu apa hidrolizează trecînd în $Ta_2O_5 \cdot x\, H_2O$.

Trecînd vapori de $TaBr_5$ și hidrogen printr-un tub încălzit se formează tribromură și faza $TaBr_{2,5}$.

Prin încălzirea unui amestec de $TaBr_5$ și NH_4Br (în raportul molar 1:1,3) întîi la 325°, pînă nu se mai degajă produși gazoși, iar apoi reziduul încălzit la 400°, rămîne o substanță microcristalină, verde deschis $(TaNBr)_x$. Substanța este diamagnetică, însă cum prin titrare cu o soluție de $KMnO_4$ s-a stabilit că tantalul are stare de oxidare IV, probabil există legături $M - M$. Spectrul IR prezintă o bandă de absorpție largă în domeniul 400—1000 cm^{-1}, care poate fi atribuită vibrațiilor de valență în catenele (TaNTaN ...). Așadar acest compus are un caracter polimer (ca și $TaNCl_2$). Este puțin hidrolizată de umiditatea din aer și este stabilă față de acizii minerali și hidroxizii alcalini la temperatura obișnuită. Încălzită la temperaturi peste 450°, se descompune cu degajare de brom.

Cu substanțele organice reacționează, aproape în toate cazurile, la fel ca $TaCl_5$.

Oxobromuri de tantal. Se cunoaște oxotribromura, $TaOBr_3$ și există unele indicații cu privire la existența dioxobromurii (TaO_2Br) care probabil se prepară ca și TaO_2I (*Schäffer*, 1956).

Oxotribromura de tantal, $TaOBr_3$, se poate prepara ca produs principal prin încălzirea aductului $TaBr_5 \cdot (C_2H_5)_2O$, însă mai avantajos și în stare cristalizată prin trecerea unui curent de oxigen uscat peste $TaBr_5$, încălzită la 200°. Se prezintă sub formă de microcristale aciculare galbene, probabil izomorfe cu $NbOBr_3$. Nu poate fi sublimată fără descompunere, care începe la 100°; prin încălzire la 450°, bromul se degajă sub formă de $TaBr_5$ și rămîne Ta_2O_5.

Compușii cu iodul. Pe baza studiilor întreprinse, în ultimii ani, de o serie de cercetători (*Mc Carley*, 1965, *Schäffer*, 1966–1968) s-a stabilit, în mod sigur, existența următorilor compuși în sistemul Ta—I: TaI_5, TaI_4, Ta_6I_{15} și Ta_6I_{14}, precum și a poliiodurii $[Ta_6I_{12}]\ I_{18}$.

Compusul Ta_6I_{14}, se prepară pe mai multe căi:

— prin reducerea pentaiodurii de tantal cu tantal metalic în tub închis; metalul sub formă de foiță este încălzit la 630°, în partea superioară a unui tub de cuarț, închis și înclinat, care conține un exces de TaI_5 lichid la capătul inferior.

După terminarea reacției (două zile) tubul este deschis, iar excesul de TaI_5 este eliminat în vid.;

— din reacția dintre TaI_5 și Al, în tub Pyrex, închis, în vid, la temperaturile 475°–300°, capătul mai cald al tubului fiind ceva mai jos. După terminarea reacției, se elimină prin sublimare, AlI_3 și excesul de TaI_5;

— prin procedeul *celor trei temperaturi*, în care, tubul de cuarț, închis după ce s-a făcut vid, conține tantal metalic sub formă de foiță, la capătul încălzit la 660° și TaI_5 lichidă la capătul mai rece (510°). Pentaiodura menține în tub o presiune de vapori de aproximativ 0,5 atm și vaporii reacționează cu foița de tantal pentru a forma mai întîi TaI_4, care se disproporționează la temperatura intermediară a zonei medii a tubului, care este menținută la 528°:

$$16TaI_4(g) \longrightarrow Ta_6I_{14}(s) + 10TaI_5(g)$$

cînd se obține Ta_6I_{14} ca o crustă cristalină compactă cenușie-neagră cu luciu metalic.

Analiza roentgenostructurală pe monocristale, a arătat că Ta_6I_{14} este rombică (a = 14,445, b = 12,505, c = 15.000 Å) celula elementară conținînd patru unități Ta_6I_{14}. Structura constă din straturi de unități $Ta_6I_{12}^{2+}$, fiecare dintre ele conținînd un nucleu octaedric deformat de șase atomi de tantal și care sînt legate împreună prin atomii de iod rămași, formînd o structură stratificată continuă bidimensională.

Diferența între spectrele electronice ale substanței solide și în soluție, se poate datora deformării puternice a grupei Ta_6 în cristal.

Compusul, indiferent de modul de preparare, este solubil în apă, cu o culoare verde intensă. Cu HCl diluat și concentrat nu reacționează, în schimb se dizolvă parțial, cu o culoare verde în H_2SO_4-2n.

Prin încălzire cu iod, în tub închis, la 350° se formează TaI_5. Dacă este încălzit cu iod la temperatură sub sau la 250°, atunci iodul se adiționează formînd poliiodura $[Ta_6I_{12}]\ I_{18}$.

Compusul Ta_6I_{15}, se obține din poliiodura $[Ta_6I_{12}]\ I_{18}$, în vid înalt, la 100°–200°. Cristalizează cubic (a = 11,02 Å). Este izotip cu Nb_6F_{15}.

Compusul $[Ta_6I_{12}]\ I_{18}$, se obține, după cum s-a spus mai sus, prin acțiunea iodului lichid asupra iodurii Ta_6I_{14}, la $t \leqslant 250°$, în tub închis. Are loc o adiție a iodului fără ca grupa $[Ta_6I_{12}]$, să sufere vreo modificare. Excesul de iod se elimină în vid înalt la temperatura obișnuită. Diagrama de raze X a acestui compus este net diferită de aceea a compușilor TaI_5, Ta_6I_{14} și a iodului. După rezultatele cercetărilor de pînă acum, această combinație ar fi o poliiodură. Prin încălzire la 100°–200°, în vid înalt, se descompune, trecînd la Ta_6I_{15}.

Soluția apoasă de culoare verde, obținută după reducere cu cadmiu metalic, are un spectru de absorpție corespunzător ionului $[Ta_6I_{12}]^{2+}$.

Tetraiodura de tantal, TaI_4, se prepară prin următoarele metode:

– prin acțiunea aluminiului asupra pentaiodurii de tantal (în raport stoichiometric) la 325°, în tub închis, în care s-a făcut vid. Triiodura de aluminiu rezultată este îndepărtată prin sublimare la 250°;

– prin reducerea vaporilor de pentaiodură de tantal cu aluminiu (foiță) în tub închis, în vid; capătul care conține Al este încălzit la 500°, iar cel cu TaI_5 la 350°, însă reacția decurge încet, din cauza presiunii de vapori joase a pentaiodurii la 350°. Tetraiodura se obține sub forma unui produs cristalin lucios de culoare cenușie;

– prin descompunerea termică la 200° în vid a aductului $TaI_4 \cdot 2Py$ (obținut prin agitarea pentaiodurii cu piridină, la temperatura obișnuită, în absența aerului);

Pe baza studiilor roentgenografice s-a stabilit că produșii obținuți prin metodele descrise, ar reprezenta modificații diferite.

Pentaiodura de Tantal, TaI_5, se poate obține prin:

– reacția între tantal și iod într-un tub puțin înclinat față de orizontală, închis după ce s-a făcut vid. Partea care conține iod (cu 20% în exces) și care se află mai jos, este încălzită la 180° la început și apoi la 250°, în timp ce partea tubului care conține tantal este menținută la 300°. Pentaiodura se separă sub formă cristalină, în zona care delimitează cele două domenii de temperatură;

– reacția dintre tantal și iod în exces, în tub de reacție cu pereți groși, la 375°–400°;

– reacția dintre pentaoxid de tantal și triiodură de aluminiu (în raport stoichiometric), în tub închis, în vid, la 230° pînă la 235°. Pentaiodura rezultată este sublimată (la 300°–520°) din partea tubului unde era amestecul în cealaltă parte a tubului mai rece și liberă, unde se separă în stare cristalină.

Datorită stabilității termice mari pentaiodura se poate ușor purifica. Iodul rămas poate fi îndepărtat prin sublimare sau prin spălare cu solvenți organici (benzen, eter de petrol, cloroform etc.). Pentaiodura cristalizează sub formă de ace de culoarea bronzului închis, cu luciu metalic. Studiile pe monocristale și pulbere au arătat că are o celulă elementară ortorombică ($a = 6,65$, $b = 13,95$, $c = 20,10$ Å), care conține 8 unități TaI_5. Nu este izostructurală cu NbI_5.

Pentaiodura este stabilă pînă deasupra punctului de fierbere (543° ± 0,5°).

Pe cînd cu hidrogenul nu reacționează la 450°, oxigenul o atacă la 100°, dînd Ta_2O_5 și iod. Din cauza hidrolizei fumegă la aer umed; apa o descompune cu formare de $Ta_2O_5 \cdot x\ H_2O$.

Spre deosebire de celelalte pentahalogenuri de tantal, nu are un caracter pronunțat de acceptor de electroni.

Este insolubilă în sulfură de carbon, în hidrocarburi alifatice halogenate, ca și în hidrocarburi aromatice.

Oxoioduri de tantal. Se cunoaște numai dioxoiodura TaO_2I, care se prepară prin încălzirea unui amestec de tantal, în tub închis ($t_1 = 600°$, $t_2 = 500°$). Compusul se separă sub formă de ace mici roșii, în jumătatea superioară mai rece a tubului, înclinat cu aproximativ 20° față de oxizontală.

14.3.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Și în cazul tantalului nu se cunosc săruri simple ca azotați, sulfați etc. S-au preparat însă unii compuși a căror constituție nu este perfect lămurită.

Astfel din reacția dintre pentaclorură de tantal și tetraoxid de azot, se obține, după îndepărtarea în vid a excesului de N_2O_4, un compus alb cenușiu, cu formula: $TaO(NO_3)_3$.

Spre deosebire de compusul cu niobiu, acesta este roentgenamorf și insolubil în acetonitril (cianură de metil) și se descompune la 50°. În spectrul IR nu s-au putut distinge picurile corespunzătoare legăturii Ta=O.

Compusul $Ta_2(SO_4)_5$ obținut ca un produs alb prin refluxarea pentaclorurii cu SO_3 în SO_2Cl_2 și $Ta_2O_2(SO_4)_3$ preparat prin încălzirea unei soluții de $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ în H_2SO_4 concentrat la 340° pînă la greutate constantă și îndepărtarea excesului de H_2SO_4, prin calcinare, a fost formulat ca $(TaO_2)_2S_5O_{16}$ respectiv $(TaO_2)_2S_3O_{10}$.

Din studiul sistemului $Ta_2O_5-(NH_4)_2SO_4$-SO_3-H_2O s-a dedus existența unor sulfați dubli de tantal și amoniu ca: $(NH_4)_3Ta(SO_4)_4$, $NH_4TaO_2SO_4$, $6(NH_4)_2SO_4 \cdot Ta_2(SO_4)_5$. $2(TaO)_2(SO_4)_3$, care sînt foarte higroscopici și se descompun cu apa.

14.3.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Ca și în cazul niobiului se cunosc o serie de combinații complexe, atît cu liganzi anorganici cît și organici. Astfel se cunosc halogeno și oxohalogenocomplecși alcalini și ai altor metale ($MTaF_6$, M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs, Tl); M_2TaF_7, M = Na, K, NH_4, Rb, Cs, Tl; M_3TaF_8, M = Na, K, NH_4; $MTaCl_6$, M = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs, Tl; $CsTaBr_6$; $KTaOF_4$, $CsTaOF_4$, M_3TaOF_4, M = K, NH_4; $MTaOCl_4$, M = K, Rb, Cs), dintre care cel mai important este K_2TaF_7, folosit la obținerea tantalului și la separarea de niobiu; cu pseudohalogeni (SCN^-, $SeCN^-$) au fost obținuți compuși ca $M[Ta(SCN)_6] \cdot nCH_3CN$($M$ = Li, Na, K, NH_4), $[Ta(SeCN)_5CH_3CN]$. $2CH_3CN$, $K[Ta(SCN)_6]$, $K[Ta(SeCN_6]$.

Se cunosc oxalato și tartrato-complecși ca de ex:

$$K[Ta(OH)_4C_2O_4],\ K_3[Ta(O_2)_2(C_2O_4)_2] \cdot H_2O,\ Na[Ta(OH)_4C_4H_4O_6] \cdot 2\ H_2O,$$
$$K(Ta(OH)_4C_4H_4O_6] \cdot 2{,}5\ H_2O.$$

Tetrahalogenurile de tantal formează aducți cu cianură de metil (acetonitril), de tipul $TaX_4 \cdot 2C_2H_5N$(X = Cl, Br), iar cu piridină compuși de tipul TaX_4Py_2(X = Cl, Br, I). Cei cu clor și brom sînt paramagnetici și izomorfi cu compușii respectivi ai niobiului. Din spectrul IR s-a dedus că liganzii sînt legați coordinativ. Cu bipiridil și fenantrolină, se cunosc compușii $TaX_4 \cdot$ phen, $TaX_4 \cdot$ *bipy* (X = Cl, Br). Din spectrele IR rezultă că acești compuși au o structură octaedrică cis.

Pentahalogenurile formează o serie de aducți cu diferite baze organice (piridină, bipiridil, baze Schiff, fosfinoxid etc.) ca de exemplu TaF_5Py_2, $TaCl_5Py$, $TaBr_5 \cdot Py$, $TaX_5 \cdot$ bipy. CH_3CN(X = Cl, Br), $TaI_5 \cdot bipy_2$, $TaCl_5 \cdot (C_6H_5)_3PO$, $TaBr_5(C_6H_5)_3PO$.

Se cunosc și compuși de tipul $Ta(CO)_6^-$ și $(C_5H_5)Ta(CO)_4$, în care tantalul se află în starea de oxidare I^-, respectiv I.

15

GRUPA VI B
(Cr, Mo, W)

Caractere generale. În grupa VI B a sistemului periodic al elementelor se găsesc metalele tranziționale crom (Cr), molibden (Mo) și wolfram (W). Structura electronică a cromului și molibdenului este $(n-1)d^5ns^1$, iar atomii wolframului au structura $5d^46s^2$. Orbitalii *d* ai acestor elemente sînt incomplet ocupați de electroni. În reacțiile chimice atomii de crom, molibden și wolfram pot participa cu doi, trei, patru, cinci sau șase electroni, formînd combinații în care aceste elemente sînt di-, tri-, tetra și hexavalente (tabelul 15.1).

Tabelul 15.1

Proprietăți fizice ale elementelor din grupa VI B

Element / Proprietate	Crom Cr		Molibden Mo	Wolfram W	
Numărul atomic	24		42	74	
Masa atomică	51,996		95,94	183,85	
Compoziția izotopică (%)	52(83,76) 53(9,55) 50(4,31) 54(2,38)		98(23,78) 96(16,53) 92(15,84) 95(15,72) 100(9,63) 97(9,46) 94(9,04)	184(30,68) 186(28,49) 182(26,35) 183(14,32) 180(0,16)	
Configurația electronică	$[Ar]3d^54s^1$		$[Kr]4d^55s^1$	$[Xe]5d^46s^2$	
Structura cristalină	β-Cr hexagonal compactă peste 1850°C	α-Cr cubică centrată	cubică centrată	α-W cubică centrată	β-W cubică specială
Volumul atomic la 20°C ($cm^3 \cdot atom \cdot g^{-1}$)	7,28		9,41	9,50	
Densitatea la 20°C($g \cdot cm^{-3}$	7,18		10,22	19,41	

Tabelul 15.1 (continuare)

Element / Proprietate	Crom Cr	Molibden Mo	Wolfram W
Raza metalică (A°)	1,27	1,386	1,39
Raza ionică (A°) M^{3+}	0,64	—	—
M^{4+}	0,55	0,68	0,68
M^{6+}	0,52	0,62	0,67
Duritate (Moh)	5	5,5	4,5
Temperatură de topire (°C)	1850	2600	3380
Temperatura de fierbere (°C)	2327	4727	5930
Căldura specifică la 20°C ($cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,1178	0,0610	0,0321
Susceptibilitatea magnetică $\varkappa \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18°C	3,7	0,93	0,252
Rezistivitate ($\mu\Omega \cdot cm$)	12,9	5,3	5,3
Conductivitate termică ($W \cdot cm^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,86	1,45	1,70
Electronegativitatea	1,6	1,8	1,7
Energia de ionizare (eV)			
$M \xrightarrow{-e^-} M^+$	6,76	7,18	7,98
$M^+ \xrightarrow{-e^-} M^{2+}$	16,49	15,20	14
$M^{2+} \xrightarrow{-e^-} M^{3+}$	30,95	27,00	24,1
$M^{3+} \xrightarrow{-e^-} M^{4+}$	49,60	40,50	35,4
$M^{4+} \xrightarrow{-e^-} M^{5+}$	73,20	56	48
$M^{5+} \xrightarrow{-e^-} M^{6+}$	90,60	72	61
$M^{6+} \xrightarrow{-e^-} M^{7+}$	161	125	—
Potențialul normal (E°) la 25°C (V)			
M/M^{3+}	−0,74	−0,20	+0,11
M/M^{2+}	−0,91	—	—
M/M^{6+}	—	—	+0,68

Tabelul 15.1 (continuare)

Element / Proprietate	Crom Cr	Molibden Mo	Wolfram W
M^{2+}/M^{3+}	$-0{,}41$	—	—
$M^{6+}/2M^{3+}$	$+1{,}33$	—	—
M^{3+}/M^{4+}	—	$-0{,}10$	—
M^{3+}/M^{5+}	—	$-0{,}23$	—
Răspîndirea elementelor în scoarța pămîntului (%) (parametri Clark)	$3{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Caracterul electropozitiv al acestor elemente crește în grupă și stabilitatea stărilor de valență inferioară scade cu creșterea masei atomice.

În stare compactă aceste metale sînt albe-argintii, cu luciu metalic, cu densități cuprinse între 7,18 și 19,41 $g \cdot cm^{-3}$, sînt paramagnetice, sînt metale greu fuzibile, temperaturile de topire sînt cuprinse între 1850°C, și 3380°C au temperaturi de fierbere între 2327° și 5930°C, au densitatea în scara Moh între 4,5 și 5,5 devin dure și casante, pierzîndu-și plasticitatea prin impurificare cu carbon, azot, siliciu, fosfor, sulf, bor. etc. În stare pură aceste metale au proprietăți mecanice superioare și pot fi laminate și trefilate.

Se cunosc numeroase aliaje ale cromului, molibdenului și wolframului cu B, Al, C, Si, Ti, Zr, N, P, As, V, Ta, S, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, etc. materiale foarte valoroase pentru tehnica modernă (oțeluri speciale).

Din punct de vedere chimic, aceste metale au activitate redusă, sînt stabile în aer sau apă în condiții normale, combinîndu-se la încălzire cu halogen oxigenul, sulful, seleniul, telurul, azotul, fosforul, carbonul, siliciul, borul etc.

După proprietățile fizice și chimice, molibdenul se aseamănă mult cu wolframul și se deosebesc parțial de crom. Cromul metalic se dizolvă la temperatura obișnuită în acizi diluați (HF, ICl, HBr, HI, H_2SO_4) se dizolvă la cald în topituri alcalino-oxidante, devine pasiv în prezența HNO_3 conc. sau apă regală.

Molibdenul și wolframul metalic se dizolvă la cald în HNO_3 conc., în apă regală sau în topituri alcalino-oxidante. Sub acțiunea acizilor concentrați (HNO_3,H_2SO_4),la temperatura obișnuită molibdenul și wolframul devin pasive.

În natură, se găsesc sub formă de combinații (cromul sub formă de cromați, silicați, molibdenul ca disulfură și molibdați, wolframul ca wolframați și disulfură) în diverse minerale. Metalele se pot obține din minerale prin reducerea la cald a oxizilor (Cr_2O_3, α-MoO_3, δ-MoO_2, WO_3, WO_2) cu hidrogen, aluminiu, siliciu, calciu, magneziu, prin reducerea catodică a unor săruri topite, prin descompunerea termică a CrI_2, $Mo(CO)_6$, WCl_6, reducerea la cald cu hidrogen a halogenrilor $CrCl_3$, $MoCl_5$ sau WCl_6. Combinațiile acestor metale sînt în general colorate, au volatilitate redusă și sînt greu fuzibile. Dacă în formele inferioare de valență se manifestă proprietățile mecanice, în trepte superioare de valență combinațiile au caracter acid; la compușii binari predomină caracterul covalent al legăturii.

În starea de valență (VI), valența maximă a grupei, elementele folosesc electronii periferici pentru a completa octetul anionilor, compușii salini fiind diamagnetici; dacă structura este covalentă, participă toți electronii și concluzia magnetică este aceeași; o caracteristică a acestei stări de valență este formarea de oxoanioni de tip MO_4^{2-}.

Prin acțiunea oxigenului, la temperaturi ridicate, asupra acestor trei metale se obțin MO_3; în cazul cromului starea de valență maximă (VI) se realizează prin oxidare în mediu bazic cînd se formează CrO_4^{2-}. La acțiunea halogenilor asupra acestor elemente se obțin numai halogenuri de wolfram WX_6(X = F, Cl, Br) cu structură octaedrică, hexafluorura de molibden (MoF_6), iar cromul, datorită volumului său mic față de halogeni nu formează hexahalogenuri. Cristalele MX_6 au structură moleculară și nu ionică, de unde rezultă tendința de volatilizare și ușurința de fuzibilitate. Aceste hexahalogenuri hidrolizează ușor la $MO_3 \cdot nH_2O$.

Trioxizii anhidri sînt atacați de hidracizi cu formare de oxohalogenuri și oxohalogenoanioni complecși: MO_2X_2, MOX_4 și $[MOX_5]^-$, $[MO_2X_3]^-$, $[MO_2X_4]^{2-}$ și $[MO_3X_3]^{3-}$.

Starea de valență (V) nu reprezintă o valență caracteristică elementelor grupei VI B. La reducerea M_2CrO_4 fie în topitură, fie în soluție se obțin pseudocromați, de culoare verde ce conțin ionul CrO_4^{3-}. S-a semnalat prezența Cr(V) în peroxicromații roșii ce conțin ionul $[CrO_8]^{3-}$, precum și în fluorura CrO_2F și oxoclorocromații $[CrOCl_4]^-$ și $[CrOCl_5]^{2-}$.

Molibdenul și wolframul formează pentahalogenuri: $MoCl_5$ reprezentînd compusul obținut la clorurarea maximă a molibdenului, WCl_3 este rezultatul disocierii hexaclorurii. Pentahalogenurile sînt ușor volatile, se topesc ușor, sînt compuși simpli, ușor hidrolizabili în oxohalogenuri MOX_2. Molibdenul (V) și wolframul (V) formează compuși coordinativi intens colorați, paramagnetici, cu aplicații în biochimie.

Tetravalența este reprezentată printr-un număr foarte redus de compuși. Tetrafluorura de crom se obține la fluorurarea directă a cromului și se poate stabiliza sub forma unei fluoruri complexe de tip $K_2[CrF_6]$.

Derivații tetravalenți ai Mo și W sînt puțin stabili și se stabilizează sub formă de combinații complexe. Halogenurile sînt ușor volatile și hidrolizabile; la încălzire se disproporționează, conform reacției de echilibru:

$$2\,MoCl_4 \rightleftharpoons MoCl_5 + MoCl_3$$

Oxizii MO_2 se obțin prin reducerea menajată a hidroxizilor respectivi, cristalizează în rețea tip rutil.

Disulfurile MS_2 reprezintă forma stabilă a sulfurilor, obținîndu-se prin descompunerea termică a trisulfurilor la temperaturi ridicate [forma naturală de molibdenită este (MoS_2)]. În cianurile complexe de tip $M_2[M(CN)_6]$ se pot stabiliza aceste metale în treapta de valență (IV).

Starea de valență (III) este caracteristică cromului; în stare solidă apare ionul Cr^{3+}, iar în soluție apoasă aquoionul $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, precum și derivații substituiți.

În cazul molibdenului și wolframului, compușii (MX_3) respectivi sînt instabili; prin reducere electrolitică s-au semnalat anionii complecși de forma: $[MoCl_6]^{3-}$, $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$ etc.

La acțiunea acizilor halogenați (gaz) asupra cromului electrolitic se formează halogenuri de crom (II); de asemenea și la reducerea sărurilor de crom (III) cu zinc în mediu acid, apare colorația albastră caracteristică sărurilor de crom (II). Din punct de vedere chimic și cristalografic se aseamănă cu compușii fierului (II) dar sînt reducători mai puternici. Transformarea cationului Cr^{2+} în cation complex în prezența liganzilor (hidrazină, α, α' — dipiridil etc.) îl stabilizează și îl protejează față de oxidanți.

Molibdenul și wolframul, în stare divalentă, formează un număr foarte limitat de compuși; halogenurile $(MoX_2)_6$ cu structurile $[Mo_6X_8]X_4$, de la care se cunosc unele halogenuri complexe deosebit de interesante.

Starea de valență (I) poate fi considerată ca o stare de valență excepțională, cromul fiind singurul element din această grupă, de la care s-a identificat ionul complex $[Cr(dipy)_3]^+$ paramagnetic, cu $\mu_{ef} \sim 2$ MB.

Toate acestei trei metale formează complecși π de două tipuri: metal carbonili $M(CO)_6$, ce cristalizează în sistem ortorombic, diamagnetici, de la care se cunosc o serie de derivați; compuși moleculari cu izonitrili aromatici $M(CNR)_6$, ușor fuzibili, diamagnetici, rezistenți atît în mediu acid, cît și bazic.

Caracteristic acestor elemente este formarea de izo- și heteropolicombinații prin condensarea trioxizilor anhidri MO_3 și oxizii hidratați $MO_3 \cdot nH_2O$. Spre deosebire de crom, gradul de condensare și de complexare la molibden și wolfram este mai mare. Combinațiile complexe corespunzătoare stării superioare de valență a acestor elemente le conțin ca constituenți ai anionului.

Elementele din grupa VI-B formează un număr destul de mare de compuși organo-metalici și de peroxocombinații. În ultimul timp se acordă o atenție deosebită compușilor nestoichiometrici (oxizi, sulfuri, seleniuri, fosfuri, arseniuri, boruri, siliciuri) datorită proprietăților electrice și magnetice cu totul deosebite și posibilității lor de aplicare în tehnică.

15.1. CROMUL

15.1.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Cromul a fost cunoscut abia în sec. XVIII; în 1765, *Pallas* în munții Urali descoperă un mineral de culoare roșie-portocalie, care a fost numit crocoit. Ulterior, în 1797, *Vauquelin* prin tratare cu acizi minerali, se separă un compus roșu, care prin topire cu borax dă o colorație verde. Noul metal obținut de *Vauquelin* prin încălzirea acidului cromic cu cărbune, a fost numit crom, după cuvîntul grecesc *chromo*, deoarece combinațiile acestui nou element sînt multicolore.

Procedeul electrolitic a fost aplicat în obținerea cromului abia în 1843, *de Becquerel* iar procedeul aluminotermic în 1898. *de Goldschmidt*. Primele

uzine de coloranți minerali pe bază de crom datează din 1916. Cromarea electrolitică datează din 1925 și are o importanță deosebită.

Cromul este foarte răspîndit în univers, ($3,3 \cdot 10^{-2}$ %). Prezența sa a fost pusă în evidență, pe cale spectrală, într-un mare număr de stele, în soare și meteoriți. Se găsește în cantități mici în lave vulcanice, în apele unor rîuri, în cenușile unor uleiuri etc. Poate înlocui aluminiul și fierul trivalent în silicați, în mod special, în amfiboli monoclinici, piroxeni și clorite.

În continuare dăm un tabel cu principalele minerale de crom, dintre care unele conțin peste 10% Cr_2O_3 (tabelul 15.2).

Tabelul 15.2

Mineralele cromului

Numele mineralului	Compoziția	Cr_2O_3%
Spineli cromiferi (cromit)	$(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$	15–65
Crocoit	$PbCrO_4$ sau PbO,CrO_3	21,90
Dobrelit	FeS, Cr_2S_3	53,00
Dietzeit	$CaCrO_4, CaI_2O_6$	13,90
Kammereit	$H_4Mg_2(Cr,Al)_2Si$	12,00
Lopezit	$K_2Cr_2O_7$	35,40
Phönicochroit	$Pb_3[CrO_4]_2O$	31,20
Stichtit	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	22,30
Uvarovit	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	27,00
Vauquelinit	$Pb_2Cu(CrO_4)PO_4$	25,20

15.1.2. METODE DE OBȚINERE

Mineralul cel mai important și care constituie materia primă unică pentru extracția cromului este cromitul sau spinelii cromiferi. Prin încălzirea amestecului de cromite cu minerale de fier, în cuptor înalt, rezultă fonte cromate și ferocrom. Procedeul industrial cuprinde două faze principale: transformarea mineralului în oxid (Cr_2O_3) și apoi reducerea oxidului la metal.

Prin topirea $FeCr_2O_4$ cu K_2CO_3 într-un cuptor cu reverbere în care se injectează oxigen rezultă K_2CrO_4, Fe_2O_3 și se degajă CO_2:

$$2FeCr_2O_4 + 4K_2CO_3 + 7/2O_2 \longrightarrow 4K_2CrO_4 + Fe_2O_3 + 4CO_2$$

După răcire, topitura se tratează cu apă fierbinte, separîndu-se oxidul de fier. Prin tratarea soluției cu acid sulfuric se separă în final cristale de $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$.

La reducerea bicromatului de potasiu cu sulf, sau cu cărbune, la cald, în vase de fier, rezultă Cr_2O_3:

$$K_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Pe baza diferenţei de solubilitate în apă, se separă uşor K_2SO_4 de Cr_2O_3, care se foloseşte ca materie primă pentru obţinerea cromului, folosind diferite procedee.

Cromul metalic se poate obţine prin reducerea Cr_2O_3 cu Al, Si, Ca, H_2; reducerea catodică a soluţiilor sau topiturilor sărurilor sale, reducerea $CrCl_3$ anh. cu hidrogen, metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, zinc, magneziu cît şi prin disocierea termică a iodurii de crom.

— Reducerea aluminotermică a oxidului de crom (III) se realizează într-un creuzet de material refractar.

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3 + 120{,}30 \text{ kcal}$$

Se adaugă CaF_2 pentru a coborî temperatura de topire a amestecului. Cromul separat are o puritate de 97,99% şi conţine ca impuritate în special fier.

— Oxidul de crom poate fi redus şi de siliciu, folosind un cuptor cu arc electric.

$$2Cr_2O_3 + 3Si + 3CaO \longrightarrow 4Cr + 3CaSiO_3$$

Din reacţie rezultă crom, iar în vederea fluidizării silicatului de calciu se adaugă iniţial fluorură de calciu, ce se separă final sub formă de zgură. Cromul obţinut prin acest procedeu este impurificat cu siliciuri de crom, cu toate că nu se foloseşte exces de siliciu.

— La reducerea cu calciu, în atmosferă de argon, în prezenţă de $CaCl_2$ şi $BaCl_2$, care au rolul de a coborî punctul de topire, se obţine un crom metalic maleabil, care poate fi prelucrat la cald.

— Cromul metalic mai poate fi obţinut prin reducerea $CrCl_3$ anh. cu hidrogen la 1200°C, cu metale alcaline, alcalino-pămîntoase, zinc, magneziu etc.

Disocierea termică a iodurii de crom (II), după procedeul Van Arkel şi De Baer, conduce la bare sau fire de crom pur.

— Cromul electrolitic de puritate 99,9% se poate obţine fie prin electroliza soluţiilor apoase ale compuşilor săi, fie prin electroliza în topitură de CrF_3 în prezenţa altor halogenuri ale metalelor alcaline.

Astăzi se recomandă în industrie, fie electroliza unei soluţii de acid cromic în mediu de acid sulfuric, fie o soluţie ce conţine sulfat de crom (III), sulfat de crom (II) şi amoniu.

Prin electroliza topiturii formate din CrF_3, cu amestec de fluoruri alcaline, la 800—950°C, în atmosferă de azot sau argon, se separă la catod crom metalic la o tensiune de peste 1 V, iar peste 4 V se depune simultan crom şi metale alcaline.

Cromul electrolitic este folosit pentru fabricarea de aliaje cu metale neferoase.

Cromul coloidal se formează în soluţii prin procedee mecano-chimice sau prin dispersie electrolitică între electrozi de crom, în mediu de alcool isobutilic.

Fonte şi aliaje de crom au fost obţinute pentru prima oară în 1821, prin adăugare de minereu de fier la cromite, în cuptoare înalte. Astăzi în cuptoare Siemens-Martin sau în cuptoare electrice mono- sau trifazice, se reduc cromitele cu cărbune, conducînd la diferite tipuri de aliaje fero crom cu conţinuturi variabile în carbon de la 10—0,02% C; 3—0,5% Si şi 72—60% Cr.

15.1.3. PROPRIETĂŢI

Proprietăţi fizice. Cromul este un metal alb-cenuşiu, care există în două modificaţii cristaline; una cubică centrată (α — Cr) şi una hexagonal compactă (β — Cr). Structura cristalină a cromului electrolitic variază după condiţiile de obţinere. Astfel, la o densitate de curent sub 2,4 A/cm^2 se depune (α — Cr), iar la densităţi de curent superioare se obţine (β — Cr). Există indicaţii şi asupra unei a treia modificaţii (γ — Cr) cu structura α — Mn, cu 58 atomi în celulă elementară. Cea mai stabilă modificaţie este α — Cr, forma β — Cr trece cu timpul în modificaţia α — Cr.

O serie de cercetători s-a ocupat cu studiul densităţii cromului, obţinîndu-se rezultate diferenţiate datorită impurităţilor. Rezultate destul de concordante (7,188 g · cm^{-3}) s-au semnalat pe probe de crom obţinut prin reducerea cu calciu, cît şi din borură de crom.

Proprietăţile mecanice ale cromului depind în general de puritatea sa, în special de conţinutul în carbon şi hidrogen. Creşterea conţinutului în hidrogen măreşte mult duritatea şi fragilitatea. Cromul, chiar cel de înaltă puritate nu poate fi prelucrat prin presiune. Poate fi forjat la cald, numai în absenţa impurităţilor de carbon şi hidrogen, sub protecţia de a fi încălzit în vid sau în gaz inert.

Cromul maleabil poate fi obţinut prin reducerea oxidului de crom (III) cu calciu în amestec de cloruri de bariu şi calciu topite, încălzite cu un curent de înaltă frecvenţă, în atmosferă de argon. Pulberea obţinută apoi se presează în bare ce pot fi laminate la 1250°C. Cromul laminat este casant la temperatura obişnuită. La determinarea temperaturii de topire reale s-au întîmpinat neconcordanţe datorită greutăţilor de a fi obţinut în stare pură. Diferiţi cercetători au obţinut valori între 1800—1950°C, datele din ultimul timp sînt cuprinse în intervalul 1880—1900°C.

Determinîndu-se tensiunea de vapori a cromului la punctul de topire, s-a calculat temperatura de fierbere (2327°C). La 1157°C cromul distilă în vid cu mare uşurinţă, aşa că se poate realiza un metal de înaltă puritate.

Toate studiile privind determinările de călduri specifice sînt neconcordante, datorită impurităţilor conţinute în probe. Datele obţinute la temperaturi scăzute sînt cele mai exacte, pe probe de crom electrolitic, degazat în vid la 1100°C.

Studiile privind dilatarea termică a cromului electrolitic de puritate 99,30% au dovedit mai întîi un proces de contracţie datorită degajării hidrogenului, ulterior dilatarea termică devine lineară, fiind funcţie de temperatură, viteză de încălzire şi conţinutul în impurităţi.

Astfel în intervalul de temperatură de — 185 la + 20°C coeficientul de dilatare lineară este în jur de 5 · 10^6.

Conductivitatea electrică şi rezistivitatea depind de puritatea probelor de crom, cît şi de provenienţa lor. *P. V. Bridgman* a stabilit că între limitele de temperatură de — 80 şi + 80°C curba rezistivitate — temperatură pentru crom prezintă un maxim la 0°C şi un minim la 10°C. Cercetări ulterioare au confirmat prezenţa unei variaţii anormale a rezistivităţii cromului, în funcţie de temperatură şi au stabilit că minimum este plasat la 41°C, iar maximum

la 33°C. Anomalie similară s-a observat în cazul cuplului crom-constantan. Curbele conductivitate termică-, respectiv susceptibilitatea magnetică — temperatură, nu prezintă astfel de anomalii. Cromul este paramagnetic. Susceptibilitatea este egală cu $+ 3,7 \cdot 10^{-6}$, invariabilă într-un interval larg de temperatură (de la $+ 259$°C pînă la temperaturi înalte în jur de 1100°C).

Rezonanța magnetică a cromului (pentru ^{53}Cr) indică un moment magnetic nuclear în jur de $- 0,43351$.

Proprietăți chimice. În condiții obișnuite cromul este stabil la aer și în apă. Prin încălzire la temperaturi de peste 1800—2000°C în atmosferă de oxigen cromul trece în Cr_2O_3. La temperaturi ridicate se mai poate combina direct cu halogenii, azot, carbon, siliciu, bor și alte elemente.

La temperaturi înalte, cromul incandescent reacționează cu vapori de apă, conform ecuației:

$$2Cr + 3H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 3H_2$$

Acidul sulfuric diluat atacă cromul cu degajare de hidrogen, iar H_2SO_4 concentrat produce degajare de SO_2. Prin acțiunea acidului azotic concentrat, apei regale, clorului, bromului, prin oxidare anodică, cromul devine pasiv.

La temperaturi ridicate, cromul este atacat de hidroxizi, azotați și clorați alcalini în topituri. Cromul fin divizat obținut prin distilarea amalgamului de crom în vid are proprietăți piroforice. Față de diverși reactivi chimici cromul se comportă fie ca un metal activ (similar Fe, Zn etc.) fie ca un metal cu activitate chimică redusă (similar Au, Pt, Pd, etc.). În primul caz, cromul activ are potențiale normale ale sistemelor $Cr/Cr^{2+} = - 0,91$ V sau $Cr/Cr^{3+} = - 0,74$ V, și se dizolvă la temperatura obișnuită în acizi diluați (HF, HCl, HBr, H_2SO_4 etc.) cu degajare de hidrogen și formare de săruri (divalente sau trivalente după cum se lucrează în absența sau prezența oxigenului). Cromul pasiv are potențialul normal al sistemului $Cr/Cr^{2+} = + 1,19$ V și deci nu e atacat de acizii diluați (HF, HCl, HBr, H_2SO_4) nici chiar la temperaturi ridicate.

Pasivitatea cromului a fost explicată prin formarea unei pelicule subțiri, incolore, aderente, protectoare și continue de Cr_2O_3 pe suprafața metalului și prin creșterea potențialului electrochimic al cromului. Fenomenul pasivării se poate opri prin eliminarea stratului de oxid de la suprafața metalului folosind vibrații ultrasonore și alte tratamente chimice (tabelul 15.3).

Tabelul 15.3

Potențiale de oxidare ale cromului (E° în volți la 25°C)

$Cr^{3} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	−0,4
$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0,9
$Cr^{3+} + 4H_2O \longrightarrow HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^-$	−1,33
$Cr^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cr$	−0,5
$Cr^{2+} + 4H_2O \longrightarrow HCrO_4^- + 7H^+ + 4e^-$	−0,9
$Cr^{2+} + 4H_2O \longrightarrow CrO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^-$	−1,1
$Cr + 4H_2O \longrightarrow HCrO_4^- + 7H^+ + 6e^-$	−0,4
$Cr + 4H_2O \longrightarrow CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$	−0,6
$HCrO_4^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + H^+$	−0,2

Cromul este atacat repede de vaporii de sulf la 700°C și de H_2S la 1200°C cu formare de sulfuri de crom. Cromul fixează azotul, la temperaturi ridicate cu formare de azotură, în schimb cromul piroforic reacționează cu azotul la temperatura obișnuită. La 900°C fosforul atacă cromul. La temperaturi înalte acest metal reacționează cu carbonul, oxidul de carbon (1000°C), tetrafluorura de siliciu și cu borul. Cromul atacă porțelanul la 1600°C.

În ce privește reactivitatea cromului în prezența altor metale, s-a studiat un număr mare de sisteme caracterizîndu-se soluții solide, faze și combinații intermetalice. De exemplu, cromul este solubil în mercur, separîndu-se două amalgame bine definite ($CrHg_3$ și CrHg) primul fiind mai stabil, totuși ambele se descompun sub 300°C, conducînd la crom piroforic.

Dintre cele mai importante aliaje ale cromului cităm ferocrom, fonte cu crom, cît și numeroase oțeluri de crom în general inoxidabile și foarte dure. Prin adăugare de nichel, aceste aliaje devin rezistente la temperaturi ridicate (între 650° și 1150°C). Dintre aceste aliaje, de exemplu, *inconelul* are rezistență electrică între 100 — 115 microohm · cm^{-3}; astfel sistemul binar ce conține 80% Ni și 20% Cr se topește la 1400°C și are rezistivitatea 108 microohmi · cm^{-3}, iar aliajul ternar cu 60% Ni, 16% Cr și 24% Fe se topește la 1350°C și rezistivitatea 112,4 microohmi · cm^{-3}.

Cromelul folosit pentru termocupluri este un aliaj Cr — Ni la care se adaugă și alte elemente și are compoziția: 94% Ni, 2,5% Mn, 2% Al, 1% Si și 0,50% Fe. Alte aliaje sînt rezistente la coroziune: *hastelloy* e format din 14% Cr, 17% Mo, 5% W, 5% Fe și 59% Ni; precum și *illium* cu 22% Cr, 6% Cu, 6% Mo, 6% Fe și 60% Ni. Aliaje dure chiar la temperaturi ridicate, cum este *nimonic* cu 20% Cr, 2,5% Ti, 1% Al și 76,5% Ni, *inconel X* cu 15% Cr, 5% Fe, 2,5% Ti, 1% Al, 1% Nb și 75,5% Ni sau *nimonic* 90 cu 20% Cr, 18% Co 2,5% Ti, 1% Al, și 58,50% Ni.

Diverse aliaje de crom au la bază cobalt constituind grupul de aliaje *stelite*, folosiți ca magneți permanenți ce au o inducție reziduală de 9500 gauși. Aliajul *vitalium* folosit în chirurgie conține 65% Co, 30% Cr și 5—6% Mo. Aliajele similare ce conțin wolfram rezistă la temperaturi ridicate cu păstrarea proprietăților mecanice.

În ultimul timp se acordă o mare atenție sistemelor binare Cr—Al, Cr—Ti, Cr—Zr, Cr—Sb, Cr—Be, precum și unor sisteme ternare foarte variate, punîndu-se în evidență faze intermetalice și combinații intermetalice cu proprietăți fizico-chimice deosebite.

Proprietăți fiziologice. Cromul metalic nu este toxic, dar sărurile de crom (III) și (VI) sînt toxice atît pentru om cît și pentru toate viețuitoarele. Sărurile cromului (III) în general sînt toxice, totuși între anumite limite de concentrații pot prezenta proprietăți bactericide. Doza toxică de crom pentru plante depinde de *p*H-ul solului.

Acidul cromic, cromații și bicromații solubili în sucul gastric, sînt toxici pentru oameni și animale, provocînd dermatoze, ulceroze, laringite, faringite, bronșite cronice, tuberculoză pulmonară, tulburări gastrice, enterite, leziuni hepatice etc.

Într-o serie de experiențe folosind cromați marcați cu ^{51}Cr s-a ajuns la concluzia că Cr (VI) este redus în organism la Cr (III) prin reacții enzimatice cu acizi nucleici și nucleoproteine, înainte de a fi fixat în hemoglobină.

În vederea combaterii intoxicaţiilor produse de compuşii cromului se recomandă ca antidot B.A.L. (dimercapto-2,3-propanol) şi pentru tratarea dermatozelor sau leziunilor oculare se utilizează tiosulfat de sodiu, sulfatiazol, sulfanilamida sau acetat de cortizon.

Cromaţii şi bicromaţii în cantităţi mici sînt excelenţi activatori pentru creşterea plantelor. Doza mortală pentru om este de 0,25—0,30 g $K_2Cr_2O_7$.

15.1.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Cromul reprezintă o componentă importantă a aliajelor de fier, folosite în fabricarea oţelurilor de construcţii de înaltă rezistenţă, oţeluri antiacide, oţeluri inoxidabile, termostabile şi refractare.

Aliajele ale cromului cu cobalt sau nichel cu conţinut variabil de carbon se folosesc pentru fabricarea sculelor de aşchiere. Sistemele binare crom — nichel (nicrom) se utilizează ca săruri de rezistenţă pentru dispozitive de încălzire, precum şi la confecţionarea termoelementelor.

Sistemele ternare crom — nichel — fier şi crom — fier — aluminiu se folosesc la fabricarea elementelor de încălzire ale cuptoarelor electrice şi aparatelor de uz industrial şi casnic.

Cuplurile termoelectrice se pot confecţiona din aliajele nichel — crom — mangan sau fier — crom — aluminiu (fecral). Aliajele cu rezistenţă chimică la acid clorhidric şi sulfuric (de 6 ori mai mare decît plumbul) sînt formate din sistemele nichel — crom — molibden — fier la care se adaugă wolfram sau cupru şi siliciu. Aliajele neferoase (bronzuri de aluminiu, alame, aliaje de cupru) cu conţinut de 0,04 — 0,3% crom sînt folosite pentru sudură electrică prin contact, cabluri pentru troleibuse şi telegrafe, industria chimică, aliaje antifricţiune.

Aliajul de platină — crom (3%) se recomandă drept catalizator la transformarea amoniacului în oxizi de azot.

Pulberea fină de crom poate servi drept catalizator în reacţia de reducere cu hidrogen a dioxidului de carbon, în reacţia de obţinere a sulfurii de carbon, prin acţiunea vaporilor de sulf asupra metanului etc.

Cromul se foloseşte pe scară largă la cromarea pieselor de fier sau oţel, pentru a le apăra contra coroziunii şi a forma un strat superficial de o anumită duritate. Astăzi se foloseşte metoda electrolitică de acoperire cu crom, în special la obţinerea oglinzilor folosite la reflectoare. Cromarea se mai poate realiza şi prin metoda cementării la temperatura de 1300—1350°C, în cazul pieselor de fier.

Acoperirile cu crom sînt foarte apreciate deoarece cromul rezistă bine la oxidare, la acţiunea diferitelor săruri minerale, nu numai la temperaturi joase, ci şi la temperaturi ridicate.

De asemenea şi combinaţiile cromului au o largă întrebuinţare în pictură, tăbăcirea pieilor, la fixarea coloranţilor, ca fungicide, drept catalizatori. Pigmenţi minerali ca: $PbCrO_4$, Cr_2O_3, $ZnCrO_4$, $3ZnCrO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$. La tăbăcirea pieilor se foloseşte sulfat bazic de crom (III) obţinut prin reducerea

cu SO_2 a soluțiilor apoase de $Na_2Cr_2O_7$ sau reducerea cu melasă, în prezență de acid sulfuric. La vopsirea lînii se aplică ca mordanți: cromați și bicromați ai metalelor alcaline sau amoniu, acetat bazic, fluorura sau clorura, azotatul, formiatul, lactatul, tartratul, sulfoacetații, nitroacetații de crom (III), cît și cromitul de sodiu și oxalatul de crom (III) și potasiu. Cromații și bicromații alcalini asociați cu clorura de zinc, sulfat de cupru, arseniatul sau fluorura de sodiu se recomandă ca fungicide. O serie de reacții organice folosesc drept catalizatori pe bază de cromați acid cromic, oxid de crom (III) etc. Materialele refractare pe bază de crom conțin cromite naturale la care se adaugă caolin sau magnezită sau oxid de aluminiu. Proprietățile mecanice, fizice și chimice ale acestor materiale refractare atît la rece cît și la temperaturi ridicate au făcut obiectul a numeroase cercetări, conducînd la utilizări în ceramică, sticle colorate sau sticle cu fluor.

15.1.5. COMBINAȚIILE CROMULUI

Generalități. Cromul prezintă în compușii săi diverse stări de valență, 0, 1, 2, 3, 4, 5 și 6. Pentru Cr(O) s-a obținut primul compus $Cr(CO)_6$, apoi $Cr(C_6H_6)_2$, ambii fiind diamagnetici. Valența (1) este foarte rară în compușii cromului; se citează cu certitudine astăzi $[Cr(dpy)_3]ClO_4$, care e paramagnetic (2,90 MB).

Cromul este divalent în CrO, $CrSO_4 \cdot 7H_2O$, CrX_2 (X = F, Cl, Br, I), $[Crdpy_3](ClO_4)_2$. Sărurile de crom (II) fixează oxigenul, sînt reducători puternici, sînt paramagnetice (4,82 MB), moment magnetic care este în concordanță cu valoarea calculată (4,90 MB) cînd se ține seama de spin $S = 2$.

Cromul trivalent prezintă tendință pronunțată de a forma combinații complexe fie participînd în anion sau cationi complecși. Sărurile de crom (III) sînt paramagnetice, momentele magnetice găsite variind între 3,90 — 3,98 MB, față de momentul calculat de 3,87 MB. Se cunosc halogenuri de forma CrX_3, sulfați de tipul $Cr_2(SO_4)_3$ și alauni $M_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, ceea ce confirmă analogia cromului trivalent cu aluminiul și fierul trivalent.

Starea de valență (IV) pentru crom este puțin caracteristică: CrO_2, CrX_4 (X = F, Cl), mai stabilă fiind combinația complexă $K_2[CrF_6]$ și M_2CrO_4. Momentul magnetic pentru acești compuși este cuprins între 2,8 și 2,9 MB, față de 2,83 *MB* calculat. Compușii cromului (IV) se comportă în general ca oxidanți. Dintre combinațiile cromului (V) putem aminti Cr_2O_5, M_3CrO_4, CrF_5, CrO_2F și sărurile oxofluorurate M $CrOF_4$. Cromul este pentavalent și în percromații de culoare roșie K_3CrO_8.

Klemm face o serie de măsurători magnetice indicînd valori pentru moment magnetic cuprinse între 1,75 — 1,80 MB față de momentul magnetic calculat pentru Cr (V) de 1,73 MB.

În ce privește starea de valență șase, amintim CrO_3 (anhidridă cromică), CrO_2Cl_2, M_2CrO_4. Analogia între crom și sulf se manifestă în cromații dubli de tip schönit, de formulă generală M_2CrO_4, $MCrO_4 \cdot 6H_2O$. Anhidrida cro-

mică formează cu cromații $Na_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_3O_{10}$, $Na_2Cr_3O_{13}$. Compușii cromului (VI) sînt diamagnetici. Cromul este hexavalent de asemenea în peroxizi de tipul CrO_5, $CrO_5 \cdot py$, $M_2Cr_2O_{12}$. *Klemm* a determinat razele ionilor de Cr^{2+} (0,68 Å), Cr^{3+} (0,64 Å), Cr^{4+} (0,55 Å), Cr^{5+} (0,46 Å) și Cr^{6+} (0,52 Å).

În tabelul 15.3 sînt trecute potențialele normale de oxidare, a unor reacții fundamentale din chimia cromului (față de potențialul nul al electrodului normal de hidrogen).

Soluțiile sărurilor de crom (II) se obțin în absența aerului fie prin dizolvarea metalului în acizi, fie prin reducerea sărurilor de crom (III) prin procedeul electrolitic sau cu metale (Zn sau Sn). Cationul Cr^{2+} este incolor și sărurilor anhidre sînt albe, în schimb soluțiile apoase sînt colorate în albastru. Caracterul chimic principal al ionului Cr^{2+} este puternic reducător, transformîndu-se în cationul Cr^{3+}. În soluție, ionii de Cr^{2+} absorb oxigen din aer. Sărurile de crom divalent reduc protoxidul de azot, deplasează din sărurile respective, în stare metalică Sn, Pt, Au; reduc sărurile de cupru (II) și mercur (II) în stări de valență inferioare. Sărurile de crom (II) pot servi la titrări potențiometrice în atmosferă de azot sau dioxid de carbon.

Compușii cei mai stabili ai cromului corespund stării de valență trei (d^3). Sînt susceptibile de a se reduce la Cr^{2+}, după cum se pot oxida formînd anionii CrO_4^{2-} sau $Cr_2O_7^{2-}$. Sărurile de crom (III) pot fi violete sau verzi. Prin încălzire, sărurile violete se transformă în săruri verzi, cu eliminare de apă.

Soluțiile apoase de clorură, sulfat sau azotat de crom (III) prezintă aceeași colorație și conțin ionul complex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Anionul $Cr_2O_4^{2-}$, se găsește în cromite. Se pot obține cromitele pe cale umedă, sau pe cale uscată la temperaturi ridicate. Dar, în timp ce cromitele obținute pe cale uscată cum sînt $Li_2Cr_2O_4$ și MCr_2O_4 (M = Ca, Mg, Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Co) sînt compuși cristalini foarte stabili, cele obținute în soluție, se prezintă, din contră, sub formă de precipitate gelatinoase. Anionul $Cr_2O_4^{2-}$ este puternic hidrolizabil.

De la cromul hexavalent se formează în soluții anionii de tipul general $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$. Trioxidul de crom poate fi considerat o anhidridă care conduce la multe tipuri de săruri. Pentru $n = 1$ corespund cromații, $n = 2$ la dicromați, $n = 3$ tricromați și $n = 4$ tetracromați. Cromații se pot obține prin oxidarea cromului sau sărurilor de crom în trepte de valență inferioară. Transformarea poate avea loc pe cale electrolitică sau pe cale chimică. Oxidarea anodică produce dizolvarea anodului din crom pasiv sau a sărurilor de crom (III) în mediu alcalin.

Pentru oxidarea cromului trivalent în mediu alcalin se folosesc diverse substanțe (hipocloriți alcalini, brom, apă oxigenată, peroxid de sodiu, peroxidisulfați, iod, hexacianoferat al Fe (III), permanganați, dioxid de plumb, dioxid de mangan, oxid de mercur (II), oxid de cupru (II), oxid de argint, bismutat de sodiu). Soluțiile ce conțin Cr^{3+} se pot oxida și în mediu de acid mineral cu diferiți compuși: permanganat de potasiu, dioxid de plumb sau de mangan, azotat de ceriu (IV), peroxidisulfat de potasiu. Soluțiile apoase de CrO_3, conțin ionii CrO_4^{2-}, $HCrO_4^-$, și $Cr_2O_7^{2-}$; însă nici acidul cromic și nici acizi policromici n-au putut fi izolați.

Cromații și bicromații sînt rapid reduși de către acid clorhidric, cu degajare de clor; de hidrogen sulfurat, cu separarea de sulf și ditionați; de săruri

ale fierului (II); de alcool. Trecerea culorii de la galben la verde, indică formarea cationului Cr^{3+}. Soluţiile acide de bicromaţi oxidează ionul I^-, cu eliminare de I_2. Soluţiile concentrate şi calde de acid cromic oxidează carbonul la dioxid de carbon şi acid oxalic; de asemenea oxidează uşor oxidul de carbon şi nenumărate substanţe organice (metodă aplicată în laboratoare şi industrii organice).

15.1.5.1. COMPUŞI CU HIDROGENUL

Posibilitatea dizolvării hidrogenului în crom, la temperatura camerii, rezultă din faptul că dintr-un volum de crom, obţinut pe cale electrolitică, se pot extrage pînă la 250 volume de hidrogen. Solubilitatea hidrogenului în crom creşte mult la temperaturi peste 800°C. În figura următoare este reprezentată curba ce caracterizează variaţia solubilităţii hidrogenului în crom, cu creşterea temperaturii (fig. 15.1).

Solubilitatea H_2 în aliajul Cr—Fe creşte odată cu conţinutul în fier. Astăzi se admite că cromul electrolitic hexagonal este în realitate un compus de inserţie ce corespunde formulării (CrH şi CrD) în care se admite că hidrogenul ocupă golurile octaedrice, deci poziţiile interstiţiale ale sistemului hexagonal compact. Prezenţa hidrogenului în crom nu afectează ductibilitatea sa.

Gaydon şi *Pearse*, la descărcarea electrică între doi electrozi de crom, în atmosferă de hidrogen, observă în spectre o bandă la 3600—3700 Å care a fost atribuită CrH.

Lucrările pînă în anul 1946 se ocupau de determinarea solubilităţii hidrogenului în crom şi mai puţin de studiul fazelor. Recent analiza cromului electrolitic arată cantităţi mai mari de H_2 (0,0013 — 0,026% în intervalul 400 — 1200°C). La cromarea electrolitică în mediu apos de CrO_3 acidulat cu HCl se constată şi o descompunere simultană a apei, iar depozitul catodic conţine pe lîngă Cr şi depuneri de hidruri (CrH hexagonală şi CrH_2 cubică cu feţe centrate). Hidrurile acestea sînt metastabile.

Hidrura hexagonală cu stuctura anti — NiAs cu $H/Cr < 1$, şi hidrura cu feţe centrate cu $H/Cr > 1$, spre deosebire de alte hidruri, susceptibilitatea magnetică a hidrurii de crom creşte cu conţinutul de hidrogen. Cercetătorii *Praskurnikov* şi *Krylov* explică această creştere presupunînd că cei 5 electroni *d* ocupă stările inferioare, iar electronul hidrogenului se cuplează cu electronul de pe orbitalul 4*s* al Cr. Deci în orbitalul *d* al CrH există un electron impar producînd un moment magnetic care este în concordanţă cu valoarea măsurată pentru CrH de 1,77 MB. Este probabil că formarea H^- ar duce la acelaş rezultat.

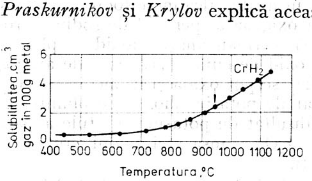


Fig. 15.1. Solubilitatea hidrogenului în crom, în funcţie de temperatură.

15.1.5.2. COMPUŞI CU OXIGENUL

În această categorie intră oxizii cromului în diferite trepte de valenţă (CrO, Cr_2O_3, CrO_2 şi CrO_3), compuşi oxihidrogenaţi, cromite, cromaţi şi policromaţi, precum şi peroxocompuşi. Solubilitatea oxigenului în crom este mică: diagrama următoare indică formarea unor faze şi eutectic (15.2).

Plecînd de la $t_{top} = 1900°C$, echilibrele se caracterizează prin existenţa a două faze lichide L (2 atomi oxigen %) bogată în metal şi L_2 (48 atomi oxigen %). Pînă la 67 atomi oxigen % nu sînt decît 3 faze solide (crom în care se adsoarbe oxigen, Cr_3O_4 şi Cr_2O_3). Între crom şi Cr_3O_4 s-a pus în evidenţă compusul Cr_3O. Piroliza CrO_3 anhidru la presiuni mari de oxigen duce la o serie de oxizi: Cr_3O_8, Cr_2O_5, CrO_2 şi Cr_2O_3. Eutecticul Cr — Cr_3O_4 la 1660°C este atribuit echilibrului Cr — Cr_2O_3. *Glemser* a studiat fazele între Cr_2O_3 şi CrO_3, obţinîndu-se o fază $\beta - CrO_{2,6}$, faza $\gamma - CrO_{2,4}$ şi faza $\varepsilon - Cr_2O_3$. Dioxidul CrO_2 sau faza δ se găseşte alături de Cr_2O_3. Efectul unor cantităţi mici de oxigen asupra proprietăţilor mecanice ale cromului dovedeşte că oxigenul este mai puţin nociv decît azotul. Un studiu privind oxidarea cromului foarte pur, în aer, între 700 — 1100°C, arată că legea vitezei este parabolică sub 900°C (energia de activare fiind 37,5 kcal $\cdot$ mol^{-1}).

Oxidul de crom (II), CrO a fost preparat prin oxidarea amalgamului de crom fie cu acid azotic, fie în contact cu aerul. Se prezintă ca o pulbere neagră piroforică, care în prezenţa aerului trece cu incandenscenţă în Cr_2O_3. Energia de disociere este de 74000 cal $\cdot$ mol^{-1}. Oxidul de crom (II) este greu solubil în apă, acid azotic, şi sulfuric diluat. Se dizolvă în HCl diluat, la rece, soluţia albastră conţinînd crom (II) şi crom (III). La temperaturi ridicate (1000°C) hidrogenul reduce CrO la crom metalic.

Oxidul de crom (III), Cr_2O_3, se poate obţine printr-o serie de metode care au la bază descompunerea termică finală a compuşilor oxigenaţi ai cromului (cromat sau bicromat de amoniu, cromat de mercur, clorură de cromil, hidroxid de crom, azotat de crom (III) etc.

Industrial se prepară cantităţi importante din acest oxid, folosit ca pigment verde. Se reduce la cald cromatul sau bicromatul alcalin fie cu cărbune, fie cu sulf.

$$K_2Cr_2O_7 + 2C \longrightarrow Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$$

$$K_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

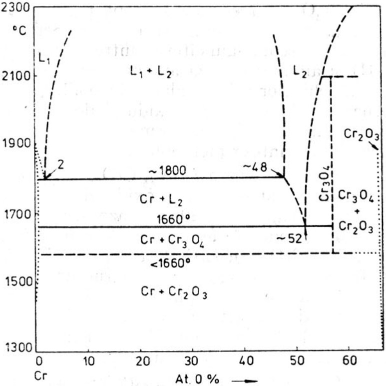


Fig. 15.2. Diagrama crom-oxigen.

Într-un procedeu modern reducerea are loc cu oxid de carbon sau metan, sau mai bine cu vapori de sulf.

Oxidul de crom (III) este de culoare verde, cristalizează în sistemul hexagonal, izomorf cu corindon, formînd cristale mixte. Este un oxid greu fuzibil (2437°C), are duritatea comparabilă cu a corindonului, densitatea de 5,22 g $\cdot$ cm^{-3}, prezintă proprietăți antiferomagnetice sub 33°C și paramagnetice peste 55°C. Din punct de vedere chimic, este greu solubil în apă, acizi diluați, soluții diluate de hidroxizi alcalini, solubil în SO_2 lichid. Prin topirea oxidului de crom (III) cu diverși oxizi ai metalelor divalente rezultă compuși colorați de forma $MO \cdot Cr_2O_3$, cu structură spinelică MCr_2O_4, în care ionii de crom (III) ocupă golurile octaedrice. La temperaturi ridicate, Cr_2O_3 este redus de hidrogen, metale alcaline, metale alcalino-pămîntoase, magneziu, aluminiu, carbon, siliciu, hexan, benzen, ciclohexan etc. În cazul hidrogenului reacția este reversibilă:

$$Cr_2O_3 + 3H_2 \rightleftharpoons 2Cr + 3H_2O$$

La topirea oxidului de crom (III) cu hidroxizi, peroxizi, sulfați acizi, pirosulfați, clorați ai metalelor alcaline sau amestec de azotat și carbonat alcalin, rezultă compuși ai cromului (III) sau (IV). Reacția cu bromați alcalini este autocatalitică, lentă la rece, rapidă la cald, permițînd dizolvarea Cr_2O_3 calcinat, care este foarte puțin solubil în acizi:

$$5Cr_2O_3 + 6KBrO_3 \longrightarrow 3K_2Cr_2O_7 + 4CrO_3 + 3Br_2$$

Pe lîngă modificația cristalină, se cunoaște și modificația amorfă sub formă de pulbere, a cărei solubilitate este mai accentuată.

Cr_2O_3 se recomandă drept pigment mineral verde, folosit în pictură și industria porțelanului și a sticlei. Servește la sinteza rubinelor artificiale. Trebuie să semnalăm cîteva dintre proprietățile catalitice ale oxidului de crom (III) și anume: sinteza amoniacului, oxidarea cu aer a amoniacului, obținerea aldehidelor prin oxidarea alcoolilor, obținerea industrială a SO_3, hidrogenarea sub presiune a oxidului de carbon, hidrogenarea și dehidrogenarea unor hidrocarburi, transformarea n-heptanului în toluen, hidrogenarea alchenelor și în sinteza metanolului.

Dioxidul de crom (IV), CrO_2, se poate obține pe cale uscată prin încălzirea între 320 — 400°C a oxidului de crom (III) hidratat în curent de aer, sau prin încălzirea la 400°C a azotatului de crom, anhidridei cromice, cromat de crom, clourură de cromil. Pe cale umedă, se prepară prin acțiunea unei soluții de CrO_3 sau K_2CrO_4 asupra unui precipitat de $Cr(OH)_3$. Pe cale uscată se formează cristale negre, cu structura rutilului, feromagnetice, greu solubile în apă, care se descompun peste 430°C în Cr_2O_3 și oxigen. Datorită caracterului său oxidant formează cromați prin topire cu hidroxizi alcalini; iar la tratare cu HCl degajă clor. Dioxidul hidratat de crom (IV), $nCrO_2 \cdot mH_2O$ se formează numai pe cale umedă.

Oxidul de crom (VI) *sau anhidrida cromică*, CrO_3 se obține fie prin acțiunea apei asupra clorurii de cromil CrO_2Cl_2, fie prin tratarea diverșilor cromați

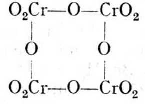
cu acizi stabili: de exemplu, acid sulfuric, azotic, clorhidric sau H_2SiF_6 asupra cromaților metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, argint sau plumb.

$$CrO_2Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons CrO_3 + 2HCl$$

$$K_2CrO_4 + H_2SiF_6 \longrightarrow CrO_3 + K_2SiF_6 + H_2O$$

$$PbCrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CrO_3 + PbSO_4 + H_2O$$

CrO_3 se prezintă ca prisme ortorombice bipiramidale de culoare roșie cu reflexe violacee, se topesc la 197°C, sînt slab paramagnetice, delicvescente, se descompun la 550°C cu degajare de oxigen și separare de Cr_2O_3. Oxidul de crom (VI) în medii neapoase prezintă o structură ciclică $(CrO_3)_4$



CrO_3 este ușor solubilă în apă iar soluțiile concentrate au caracter acid și puternic oxidant; astfel oxidează iodul, sulful, seleniul, fosforul, arsenul, carbonul, SO_2, H_2S, $SnCl_2$, $FeSo_4$, acizi halogenați, hipofosforos, formic, oxalic, citric etc. Singurul cristalohidrat este $2CrO_3 \cdot 7H_2O$ stabil între -113°C și 102°C. Oxidul de crom (VI) formează produși de adiție cu piridina, picoline, chinoline de tipul $CrO_3 \cdot 2L$. În schimb datorită proprietăților oxidante CrO_3 catalizează autooxidarea hidrocarburilor, a esterilor alifatici cu lanțuri nesaturate, regenerează sensibilitatea plăcilor fotosensibile desensibilizate de albastru de metilen. Se folosește în medicină, în terapeutică, datorită acțiunii sale cauterizante.

Compușii oxihidrogenați ai cromului sînt următorii:

Hidroxidul de crom (II), $Cr(OH)_2$, se obține sub forma unui precipitat galben, la adăugarea de hidroxid alcalin peste o soluție ce conține o sare de crom (II); se recomandă să se lucreze complet în absența oxigenului. Acest compus este greu solubil în apă și acizi diluați. În schimb e ușor solubil în acizi concentrați. La calcinare se transformă în $Cr_2O_3 \cdot Cr(OH)_2$ este un reducător energic (reduce anhidrida benzoică la alcool benzilic).

Oxidul hidratat al cromului (III) se obține dacă se adaugă o soluție de hidroxid alcalin, hidroxid de amoniu, oxid hidratat de aluminiu, carbonat de zinc, *mono-*, *di-* și *tri*metilamine sau hidroxid de tetrametilamoniu la o soluție a unei sări de crom (III), se separă un oxid de crom (III) hidratat (gradul de hidratare nefiind bine definit). Pe de altă parte, datorită gradului înaintat de hidroliză a sulfurii de crom (III), hidrogenul sulfurat sau sulfurile alcaline separă acelaș compus din soluțiile alcaline de cromați solubili. Jolibois obține un oxid hidratat foarte pur prin electroliza lentă a unei soluții ce conține o sare de crom (III).

Oxidul hidratat al cromului (III) se prezintă sub forma unui precipitat voluminos verde. Constituția sa a fost mult timp disputată, unii autori considerîndu-l un compus bine definit, alții ca un produs ce poate absorbi cantități variabile de apă, în funcție de natura sării de crom (III). În realitate poate

fi considerat un coloid floculat, cu proprietăți variabile în funcție de condițiile de preparare. Folosind metoda termică diferențială s-a urmărit viteza de deshidratare în diferite gaze inerte. Pentru un gel obținut din azotat de crom (III) se constată un efect exotermic între 375 și 405°C; acest efect este asociat cu separarea unui oxid cristalizat și cu modificări în activitatea catalitică. Oxidul hidratat de crom (III) absoarbe cationi bivalenți, deasemenea absoarbe o serie de coloranți.

Cromite. Denumirea de cromit implică o structură ionică. Se cunosc două serii distincte de derivați oxigenați ai cromului (III) și un alt metal:

— Cromiți obținuți pe cale uscată de tipul $M_2Cr_2O_4$ sau MCr_2O_4, cu structură spinelică, oxid mixt.

— Cromiți obținuți pe cale umedă, în mediu bazic, ar proveni de la un acid de tipul $H_{n-3}[Cr(OH)_n]$ ($n = 4 - 8$).

Prin topirea Cr_2O_3 cu oxizi, hidroxizi, carbonați alcalini sau cu oxizii diferitelor metale bivalente rezultă cromiți, de compoziție $M_2Cr_2O_4$ (M = Na, K, Cu, Ag) sau MCr_2O_4 (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Mn, Co, Ni) de diverse culori. Pe bază de cromiți naturali sau sintetici s-au fabricat cărămizi refractare folosite la căptușirea cuptoarelor metalurgice. Prin dizolvarea oxidului hidratat de crom (III) în soluții concentrate de hidroxizi alcalini, la $pH \sim 11{,}8$ se formează hidroxocromiți; prin evaporare sau adăugare de săruri ale metalelor alcalino-pămîntoase s-au putut separa compuși de compoziție: $M_3[Cr(OH)_6]$, $M_5[Cr(OH)_8]$, $Sr_3[Cr(OH)_6]_2$, $Ba_3[Cr(OH)_6]_2$. Hidroxocromiții prezintă o stabilitate mai redusă decît hidroxoaluminații, la încălzirea lor în apă se reprecipită oxidul hidratat de crom (III).

După lucrări mai recente în soluțiile de cromiți s-ar mai afla și ioni de tipul $[Cr(OH)_5(H_2O)]^{2-}$.

Cromați și policromați. Chimia compușilor cromului (VI) în soluție apoasă este foarte importantă. În mediu bazic acest element există sub forma ionului galben, tetraedric CrO_4^{2-}. Cromații alcalini cristalizează numai din soluții bazice; cei greu solubili în apă cum sînt Ag_2CrO_4, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$. (ultimul fiind un pigment important) precipită totuși din soluții slab acide, Prin micșorarea valorii pH-ului, soluțiile de cromat alcalin devin portocalii formîndu-se dicromat $Cr_2O_7^{2-}$. Mecanismul presupus admite mai întîi o protonare, rezultînd ionul $HCrO_4^-$ și apoi are loc dimerizarea acestuia:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons CrO_3(OH)^-$$

$$CrO_3(OH)^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CrO_4$$

$$2CrO_3(OH)^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Acest echilibru depinde de temperatură, fiind labil, dacă se adaogă cationi ai metalelor divalente care formează cromați greu solubili, ce pot fi separați și nu se formează dicromați. Speciile prezente în soluțiile apoase depind de natura acidului folosit; astfel echilibrul menționat mai sus este valabil numai pentru acizii azotic și percloric. În mediu de acid clorhidric se formează clorocromați, iar în prezența acidului sulfuric ionul complex $CrO_3(OSO_3)^{2-}$:

$$CrO_3(OH)^- + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons CrO_3Cl^- + H_2O$$

$$CrO_3(OH)^- + HSO_4^- \rightleftharpoons CrO_3(OSO_3)^{2-} + H_2O$$

Soluţiile acide ale dicromaţilor sînt agenţi oxidanţi puternici (E° = — 1,33 V):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Ionul cromat în mediu bazic este un oxidant slab (E° = —0,13 V) :

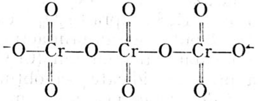
$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3\ e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$$

În afară de cromaţi şi dicromaţi literatura de specialitate menţionează existenţa tricromaţilor şi tetracromaţilor.

Tricromaţii de formulă generală $M_2^ICr_3O_{10}$, unde M = Na, K, Rb, Cs, NH_4 se separă prin concentrarea soluţiilor rezultate, prin tratarea soluţiilor apoase de dicromaţi cu acid azotic (d = 1,19—1,39) sau cu CrO_3. La tratarea acestor soluţii cu sărurile unor metale divalente rezultă tricromaţi de formă $MCr_3O_{10} \cdot n\ H_2O$ M= Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Ni) cu solubilitate redusă. Tricromaţii sînt de culoare roşu-brună, slab paramagnetici şi se descompun sub acţiunea apei în dicromatul respectiv şi CrO_3.

Tetracromaţii, $M_2Cr_4O_{13}$ unde M = metal alcalin; se obţin asemănător cu tricromaţii, folosind HNO_3 cu d = 1,39—1,41. Tetracromaţii se prezintă sub formă de cristale roşii-închis.

Izopolicromaţii de tipul general $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$ conţin legătura Cr—O—Cr, de exemplu:



Peroxocompuşii cromului. Prezintă un deosebit interes cu atît mai mult cu cît unul dintre aceştia stă la baza unei reacţii de recunoaştere a cromului. În general sînt puţin stabili, descompunîndu-se cu degajare de oxigen. Astfel, la tratarea unei soluţii de dicromat alcalin cu apă oxigenată în prezenţă de H_2SO_4 apare o coloraţie albastră intensă, însă care dispare din cauza descompunerii produsului format. Acesta poate fi stabilizat însă prin extragere cu eter etilic, iar la adăugare de piridină se obţine compusul $CrO_5 \cdot NC_5H_5$, diamagnetic şi monomer în benzen. Determinările cristalografice cu raze X pe compusul de adiţie cu piridină au dus la concluzia că are formula $Cr(O_2)_2 \cdot NC_5H_5$, cu structura unei piramide pentagonale, cu atomul de oxigen dublu legat în vîrful pirimadei (fig. 15.3). Prin acţiunea apei oxigenate asupra unor soluţii neutre de dicromat alcalin se obţin compuşi diamagnetici, albaştri-violet, puternic explozivi. În ce priveşte constituţia acestora, astăzi se consideră că în aceste soluţii s-ar afla ionul $CrO(O_2)_2OH^-$, deoarece prin tratarea compusului CrO_5 cu hidroxizi ai metalelor alcaline se obţin aceste săruri de culoare albastră-violet. Compuşii sînt diamagnetici de unde s-a tras concluzia că este vorba de peroxocompuşi ai cromului (IV).

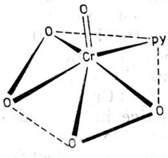


Fig. 15.3. Structura peroxocompusului $CrO(O_2) \cdot Py$.

Din soluţiile bazice ale cromaţilor alcalini tratate cu apă oxigenată 30% s-au putut izola peroxo-

cromații roșii-bruni de tipul M_3CrO_8. Aceștia sînt paramagnetici (momentul magnetic corespunde la un electron impar), iar K_3CrO_8 formează cristale izomorfe cu K_3NbO_3 și K_3TaO_3 (în care se știe că Nb și Ta sînt pentavalente). În figura următoare se indică structura ionului $Cr(O_2)_4^{3-}$, tetraperoxocvasidodecaedru al cromului (V) (fig. 15.4)

Literatura de specialitate indică și un peroxid sub formă de triamoniacat $CrO_4 \cdot 3\ NH_3$ obținut prin acțiunea apei oxigenate 30% asupra unei soluții reci, amoniacale de cromat de amoniu. Cristalele brun-roșcat care se separă la rece sînt paramagnetice. În baza datelor magnetice se admite că ar fi vorba de un peroxid al cromului (IV) stabilizat ca amoniacat (momentul magnetic este de 2,94 MB); dacă cromul ar fi fost hexavalent, compusul trebuia să fie diamagnetic. Conform structurii stabilite ar fi corect să fie formulat ca un triamoniacat al diperoxo compusului cromului (IV), $Cr(O_2)_2 \cdot 3\ NH_3$.

15.1.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Cromul formează o serie de sulfuri de compoziție variabilă, CrS, Cr_2S_3, Cr_3S_4, Cr_5S_6, Cr_7S_8.

Sulfura de crom (III), Cr_2S_3, se obține prin acțiunea vaporilor de sulf asupra cromului metalic încălzit peste 700°C, prin topirea Cr_2O_3 sau a $CrCl_3$ cu sulf sau K_2S, prin acțiunea H_2S asupra Cr_2O_3 încălzita la 440°C, prin trecerea H_2S prin $CrCl_3$ încălzită puternic sau prin acțiunea CS_2 asupra cromului metalic sau asupra unor compuși ai cromului (Cr_2O_3, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$) la temperaturi ridicate. La presiuni ridicate s-a obținut Cr_5S_8.

Se prezintă sub formă de cristale negre, paramagnetice, care se descompun hidrolitic în Cr_2O_3, la încălzire în aer degajă SO_2 și separă sulfat bazic de crom, se oxidează sub acțiunea acidului azotic, apei regale sau prin topire cu azotați alcalini. Cr_2S_3 prin încălzire în curent de hidrogen se reduce la CrS, care are o structură tip NiAs, distorsionată. Se comportă ca un semiconductor.

Compusul Cr_3S_4 s-a obținut prin încălzirea unui amestec de hidroxid de crom și sulf în atmosferă de hidrogen. Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare neagră-cenușie, care se descompune la 1350°C în CrS; Este paramagnetică, cu o susceptibilitate specifică de 33.10^{-6} la 15°C. Urmărindu-se susceptibilitatea magnetică la 20°C în sistemul Cr—S, în intervalul de la CrS la $CrS_{1,5}$ (sau Cr_2S_3) se menționează prezența unui maxim pronunțat pentru compoziția $CrS_{1,175}$, produs cu proprietăți antiferomagnetice între 165 K și 310 K. Conductivitatea electrică prezintă un minim pentru aceleș compus $CrS_{1,175}$.

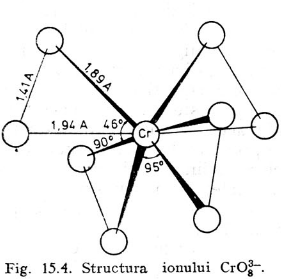


Fig. 15.4. Structura ionului CrO_8^{3-}.

Pentru sulfura de tipul Cr_5S_6 se indică proprietăți ferimagnetice în intervalul de temperatură de 160—305 K.

În ce privește proprietățile electrice sulfurile Cr_5S_8 și Cr_2S_3 sînt semiconductori, iar Cr_5S_6 și Cr_7S_8 sînt conductori metalici.

Seleniura de crom (III), Cr_2Se_3, trigonală sau romboedrică se obține prin acțiunea, la cald, a SeH_2 asupra $CrCl_3$ sau a vaporilor de seleniu asupra Cr_2O_3 incandescent, în atmosferă de azot. Prin reducerea acesteia în atmosferă de hidrogen se separă o pulbere neagră de compoziție CrSe, paramagnetic.

Literatura de specialitate indică și o serie de alte seleniuri de tipul: Cr_3Se_4, Cr_7Se_8, Cr_5Se_8 (ultima obținută la presiuni ridicate). Unele seleniuri au proprietăți de semiconductor (Cr_2Se_3 și Cr_3Se_4) iar Cr_7Se_8 și CrSe proprietăți de conductor metalic.

Studiindu-se sistemul Cr—Te s-au pus în evidență o serie de telururi dintre care: CrTe, Cr_2Te_3, Cr_3Te_4, Cr_3Te_8. Telurura CrTe prezintă o structură hexagonală de tip NiAs cu proprietăți feromagnetice. Telururile de crom au proprietăți conductoare.

Calcogenuri ternare ale cromului (III) Acestea prezintă un mare interes în ultimii ani.

Literatura de specialitate menționează două tipuri:

$MCrX_2$ (X = S, Se) și (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag)

MCr_2X_4 (X = S, Se, Te) și (M = Sr, Ba, Pb, Eu)

Calcogenurile ternare din prima categorie, prezintă structuri romboedrice și de tip NiAs. Proprietățile magnetice au fost studiate la diferite temperaturi, semnalîndu-se proprietăți antiferomagnetice la temperaturi scăzute. Distanța Cr—Cr este cuprinsă între 3,46—3,62 Å. Compușii aceștia au proprietăți de semiconductori.

Calcogenurile de tipul MCr_2X_4(M = Sr, Ba, Pb, Eu) au structuri hexagonale și prezintă interesante proprietăți magnetice. Compușii MCr_2X_4 (M = Mn, Fe, Co, Cd, Hg, Cu) iar (X = S, Se, Te) au structuri de tip spinelic, cu proprietăți magnetice deosebite (fero sau ferimagnetice) și sînt folosiți ca semiconductori: $MnCr_2S_4$, $FeCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$, $ZnCr_2S_4$ (ferimagnetice); $CdCr_2X_4$ și $HgCr_2X_4$ (feromagnetice); $CuCr_2S_4$, $CuCr_2Se_4$, $CuCr_2Te_4$ (feromagnetice). În ultimul timp s-au semnalat conductori metalici pe bază de calcogenuri ternare și care conțin lantanide. De exemplu $LnCrSe_2$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd).

15.1.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENIUL, STIBIUL

Compuși cu azot. Studiile diagramei Cr—N arată că în general azotul este puțin solubil în crom. Pînă la un conținut de 21% N se formează aliaje omogene, la 11,9% N se formează o fază ce corespunde compoziției Cr_2N, cu structură hexagonală. Al doilea domeniu de omogenitate corespunde combinației CrN, cu rețea tip clorură de sodiu. Azotura de crom, CrN, se poate obține prin încălzirea pulberii de crom în amoniac la 800°C, distilarea amalgamului de crom în atmosferă de azot, sau încălzirea cromului în azot la 1200°C (ultima reacție fiind reversibilă). Microcristalele negre de CrN au densitatea de 5,8 $g \cdot cm^{-3}$, se descompun în elemente peste 1500°C în absența aerului, se transformă, în prezența aerului în Cr_2O_3 și azot, iar în atmosferă de clor în $CrCl_3$ și azot și sînt atacate de HCl, H_2SO_4 conc. și de apa regală.

Compuși cu fosfor. Cromul cu fosforul formează o serie de fosfuri de forma: Cr_3P, ($Cr_{\sim 1,7}P$), CrP, CrP_2. Reducerea cu hidrogen a amestecului echimolecular de Cr_2O_3 și $CrPO_4$ conduce la un amestec de CrP și $Cr_{\sim 1,7}P$ la temperatura de 800°C, iar la temperatura de 950°C la amestec de Cr_2P și Cr_3P.

Fosfura de crom, CrP se prepară prin încălzirea fosforului cu crom la 1000°C. Structurile sînt următoarele: Cr_3P (rețea tip Ti_3P), CrP (rețea tip MnP) iar CrP_2 (rețea tip $NbAs_2$). Difosfura de crom este un bun conductor metalic.

Compuși cu arsen. Cromul formează cu arsenul următoarele faze intermediare: Cr_2As, Cr_3As_2, Cr_4As_3, CrAs.

Metoda de obținere recomandată este prin sinterizare sub temperaturile de topire ale componentelor. Se prezintă sub forma unui produs de culoare cenușiu-neagră, cu luciu metalic, stabile în aer, rezistente la atacul cu acizi. Cr_2As se prezintă în două forme, α-Cr_2As tetragonală cu rețea tip Cu_2Sb și β-Cr_2As hexagonală cu rețea tip Fe_2P; Cr_3As_2 și Cr_4As_3 prezintă structuri complexe neconfirmate; CrAs este ortorombică cu rețea tip MnP. Arseniurile cromului prezintă un interes deosebit datorită proprietăților magnetice; Cr_2As este antiferomagnetică cu $\mu = 3,6$ MB; Cr_3As_2 este feromagnetică cu punctul Curie la 257 K, la temperaturi peste punctul Curie $\mu = 1,75$ MB, iar în domeniul feromagnetic momentul magnetic este mult mai scăzut ($\mu = 0,6$ MB) indicînd o ordonare parțială a momentelor de spin; CrAs este antiferomagnetică. Arseniurile de crom prezintă mai degrabă proprietăți metalice decît semiconductoare.

Compuși cu antimoniu. Analiza termică a sistemului Cr—Sb, arată că există două antimoniuri de crom: CrSb și $CrSb_2$. Antimoniura CrSb se prezintă sub formă de cristale hexagonale, de tip pirotină, antiferomagnetic și care este supraconductor sub 1 K. Antimoniura $CrSb_2$, romboedrică de tip marcasită, slab paramagnetică, prezintă pronunțat caracter ionic.

15.1.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL, SILICIUL

Datorită faptului că în prezent oțelurile cu crom au o importanță excepțională, mulți cercetători au studiat sistemul Cr—C, punînd în evidență următoarele carburi: Cr_3C_2, Cr_7C_3 și $Cr_{23}C_6$. Carbura Cr_3C_2 se obține la încălzirea cromului sau Cr_2O_3 cu cărbune în cuptor electric, separîndu-se cristale ortorombice, cenușii, foarte dure, ce se topesc la 1895°C, greu solubile în apă și acizi, se descompun la $CrCl_3$ în atmosferă de clor (fig. 15.5).

Carbura Cr_7C_3 se separă la acțiunea metanului asupra cromului încălzit la temperaturi cuprinse între 600—800°C sau prin topirea cromului cu aliajul de crom-carbon la 1800°C. Cristalele romboedrice se topesc la 1665°C sînt greu solubile în apă și reacționează cu H_2SO_4 diluat, la fierbere.

Carbura $Cr_{23}C_6$ se obține prin carburarea cromului în cuptor electric sau prin acțiunea CO asupra cromului metalic la cald. Se prezintă sub formă de cristale roșii, cubice, de tip $Mn_{23}C_6$, care se descompun în jur de 1550°C, reacționează cu H_2SO_4 diluat. Această carbură se găsește în numeroase oțeluri inoxidabile pe bază de crom.

Carburile de crom au durități cuprinse între 1600—2700 kg/mm², astfel 1650 kg/mm² pentru $Cr_{23}C_6$, 2100 kg/mm² pentru Cr_7C_3 și 2700 kg/mm² pentru Cr_3C_2. Nici o carbură de crom nu e supraconductor pînă la 1,20 K. Paramagnetismul acestor carburi este de ordinul $5-6.10^{-6}$. S-a urmărit viteza de oxidare a acestor carburi în intervalul de temperatură 400—1000°C în stare pulverulentă; în stare masivă carburile $Cr_{23}C_6$ și Cr_3C_2 nu se oxidează la aceste temperaturi. Carburile de crom pot exista în oțeluri, atît în stare pură, cît și sub formă de carburi ternare cu wolfram sau fier, explicînd astfel duritatea ridicată a oțelurilor cu crom și a diferitelor calități de oțeluri de tăiere rapidă.

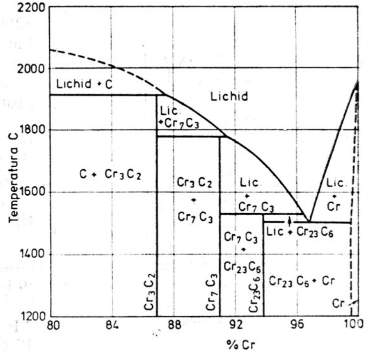


Fig. 15.5. Diagrama crom-carbon.

Siliciurile de crom se pot prepara prin acțiunea siliciului sau carburei de siliciu asupra oxidului de crom (III). S-au caracterizat următoarele siliciuri: Cr_3Si, Cr_5Si_3, $CrSi$, $CrSi_2$, Cr_2Si, Cr_3Si_2. Temperaturile de topire sînt în jur de 1550°C, microduritatea de 1000 Kg/mm². Din punct de vedere chimic siliciurile și în special disiliciura prezintă o stabilitate chimică excepțională și o rezistență la acizi și la oxidare, care se menține la temperaturi ridicate.

15.1.5.6. COMPUȘI CU BORUL

Moissan, în 1902, a descoperit prima borură de crom, de formulă CrB. Ulterior s-au pus în evidență și alte tipuri de boruri. : Cr_4B, Cr_2B, CrB_2, Cr_5B_3, Cr_3B_4. Astăzi se recomandă următoarele metode de sinteză: direct din elemente și metoda electrolitică în băi de fluoruri simple sau complexe. Diagrama Cr—B a fost dată de Piegger în 1958, indicînd formarea a 6 boruri ce au fost izolate și identificate prin raze X (15.6).

Cr_4B, ortorombică, izostructurală cu Mn_4B, conține atomi de bor izolați, ce corespund la 20 atomi B %.

Cr_2B, tip de structură $CuAl_2$, sistem romboedric, stabilă între 1625 și 1840°C. Corespunde fazei γ omogenă între 29 și 34 atomi B %.

Cr_5B_3, tetragonală, cu structură tip Cr_2B, omogenă între 37 și 38,5 atomi B%.

CrB, ortorombică, cu structură tip TaB, conține lanțuri simple de atomi de bor. Este ușor oxidabilă în aer cald. Domeniul de omogenitate este între 1800° și 1900°C, la un conținut între 49 și 53 atomi B %.

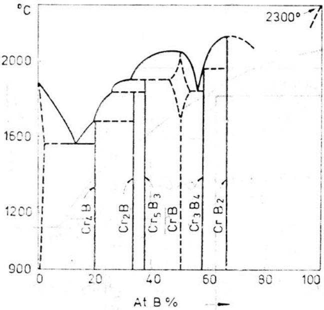


Fig. 15.6. Diagrama crom-bor.

Cr_3B_4 stabilă numai pînă la 1200°C, cristalizează în sistemul rombic, cu rețea tip Ta_3B_4 și Mn_3B_4, conține lanțuri duble de atomi de bor; faza omogenă este de la 60 la 63,3 atomi **B** %.

CrB_2, este cea mai greu fuzibilă între borurile de crom cunoscute (în jur de 2200°C). Domeniul său de omogenitate este cuprins între 63 și 75 atomi B %. Cristalizează în rețea tip AlB_2.

Toate borurile cromului au densități în jur de 6 g · cm^{-2}, durități cuprinse între 1600—1800 Kg/mm^2, temperaturi de topire între 1680°—2200°C; au aspectul și conductivități metalice, dar nu sînt supraconductori, pînă la 1,2 K (limita de cercetare), rezistivitatea în jur de 60 μohm.cm. Rezistă din punct de vedere chimic față de HNO_3, sînt atacate la cald de H_2SO_4 și de hidroxizi alcalini în topitură.

15.1.5.7. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Halogenurile cromului (II) sînt de forma CrX_2 (X = F, Cl, Br, I), și se obțin prin acțiunea acizilor halogenați asupra metalului la 700°C (în cazul CrF_2, $CrCl_2$ și $CrBr_2$) sau prin combinarea directă a elementelor (CrI_2). Din determinările magnetice s-a dedus că acești compuși sînt de tip spin înalt. Un ion cu o configurație d^4, spin înalt, va prezenta o distorsie *John-Teller* în înconjurare octaedrică. În adevăr, în cristalul de CrF_2, patru atomi de fluor se află la o distanță de 2,00 Å și doi ioni la o distanță de 2,43 Å în $CrCl_2$, patru atomi de clor se află la o distanță de 2,39 Å și doi atomi la distanța de 2,90 Å.

Diclorura de crom (II) absoarbe oxigen, transformîndu-se în $CrOCl_4$ sau absoarbe amoniac transformîndu-se în amoniacații $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$ sau $CrCl_2 \cdot nNH_3$ ($n = 1-5$). Soluția apoasă de diclorură de crom este folosită în analiza de gaze pentru a absorbi cantitativ oxigenul. La temperaturi înalte vaporii de $CrCl_2$ sînt reduși de fierul metalic, conform reacției reversibile:

$$CrCl_2 + Fe \rightleftharpoons Cr + FeCl_2$$

Caracterul reducător al halogenurilor de crom (II) poate fi pus în evidență cantitativ, față de: permanganat de potasiu, iod, indigo sau față de sărurile de staniu, aur, platină etc.

La încălzirea în vid, CrI_2, peste 480°C, disociază termic cu eliminare de iod, iar la 600°C depune crom metalic. Pe baza acestei reacții de disociere termică a CrI_2 se pot croma fierul și oțelurile.

Prin acțiunea lentă a acidului clorhidric asupra $CrCl_2$ rezultă cristale albe de $H[CrCl_3] \cdot 6,5\ H_2O$, iar la adăugare de săruri ale metalelor alcaline se separă compuși de forma $MCrCl_3$ sau M_2CrCl_4. Similar s-au obținut bromocompușii respectivi.

Trihalogenurile de crom, se cunosc fie sub formă anhidră, fie sub formă de cristalohidrați (afară de iodura de crom).

Trifluorura de crom, CrF_3, se obține prin acțiunea HF asupra Cr_2O_3 sau $CrCl_3$ și prin reducerea, la cald, cu glucoză, alcool, staniu sau cărbune de lemn, a unei soluții ce provine prin dizolvarea CrO_3 în soluție apoasă de HF (metodă ce se aplică în industria lînei, mătăsii și fluorurarea derivaților halogenați ai etanului).

Celelalte halogenuri anhidre se obțin prin combinarea directă a elementelor componente, la temperaturi ridicate, sau acțiunea halogenului asupra unui amestec de Cr_2O_3 și cărbune (sau CCl_4) în cazul $CrCl_3$. Toate trihalogenurile sînt intens colorate, paramangnetice, greu solubile în acizi, se reduc la temperaturi ridicate în prezența metalelor sau hidrogenului, pînă la crom metalic.

Hidrații trihalogenurilor, $CrX_3 \cdot 6\ H_2O$, (X = F, Cl, Br) sînt combinații complexe de tipul general $[Cr(OH_2)_6]X_3$. Culoarea acestor soluții variază cu temperatura și concentrația ionilor de halogen. De exemplu, în cazul $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$, în soluțiile apoase și reci, există ionii $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, de culoare violetă, care reacționează cu ionii de clor, în special la cald:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O$$

Din soluțiile apoase în prezența unor reactivi organici, pot fi separați în diferite condiții trei izomeri de hidratare și anume:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ *(violet)*; $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ *(verde)*;

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2\ H_2O$ *(verde închis)*.

Prin evaporarea soluției apoase a triclorurii de crom se separă o pulbere amorfă verde, delicvescentă, care este solubilă în apă; prin încălzire peste 250°C în atmosferă axidantă trece în Cr_2O_3, iar în atmosferă de clor trece în $CrCl_3$ anh. Însă descompunerea termică la 400°C a $CrBr_3 \cdot 6\ H_2O$ duce la $CrBr_3$ anhidră:

$$CrBr_3 \cdot 6\ H_2O \xrightarrow{120^\circ} CrBr_3 \cdot 5\ H_2O \xrightarrow{160^\circ} CrBr_3 \cdot 4H_2O$$

$$\downarrow 400^\circ$$

$$CrBr_2 + Cr_2O_3 \xrightarrow{850^\circ} CrBr_3 + Cr_2O_3$$

Soluțiile concentrate ale halogenurilor metalelor alcaline reacționează cu CrF_3 sau $CrCl_3$ formîndu-se halogenuri complexe de diferite tipuri: $M[CrF_4]$, $M_2[CrF_5(H_2O)]$, $M_3[CrF_6]$ precum și $M[CrCl_4]$, $M_2[CrCl_5]$ și $M_3[CrCl_6]$. Ionii $[CrF_6]^{3-}$ și respectiv $[CrCl_6]^{3-}$ au structură de octaedru regulat, primul ion fiind de tip criolit.

Dintre *oxohalogenuri ale cromului* (III) semnalăm *oxofluorura* CrOF, ce se obține prin acțiunea HF gazos asupra Cr_2O_3 la 1000°C, care este stabilă

numai la temperaturi ridicate. De asemenea există indicații cu privire la *oxoclorurile:* CrOCl, Cr_2OCl_2, $Cr_4O_3Cl_6$ și $Cr_{10}O_3Cl_{24}$.

Se cunosc un număr foarte redus de compuși halogenați ai Cr(IV); aceștia au stabilitate redusă, se comportă ca oxidanți, hidrolizează în apă formînd compuși ai Cr(VI) și (IV). Astfel, la trecerea unui curent de fluor peste crom încălzit la 350—500°C, în tub de aluminiu, se separă o pulbere ce sublimă la 200°C, de compoziție CrF_4. În schimb $CrCl_4$ a fost identificată în fază de vapori, la acțiunea clorului asupra $CrCl_3$, încălzită la 700°C, în tub de cuarț. În cazul cînd fluorul acționează asupra unui amestec de $CrCl_3$ și KCl (în raport molar 1: 2) rezultă un produs paramagnetic, de compoziție $K_2[CrF_6]$. Literatura de specialitate menționează și o oxofluorură a cromului (IV), $CrOF_2$, sub formă de pulbere neagră ce s-a putut obține prin descompunerea termică a CrO_2F_2.

Halogenurile și oxohalogenurile de crom (V) sînt în număr foarte redus; pentavalența cromului a fost stabilită fie prin metoda iodometrică, fie pe bază de măsurători magnetice și difracție de raze X, fie prin studii RPE.

Pentafluorura de crom (V) rezultă alături de CrF_4 la acțiunea fluorului asupra cromului încălzit la 500°C:

$$4Cr + 9F_2 \longrightarrow 2CrF_5 + 2CrF_4$$

Oxohalogenocromații cromului (V) se formează în mediu de HF și respectiv HCl, la fluorurarea cu BrF_3 și respectiv clorurarea cu HCl gazos a CrO_3. În soluții s-au identificat sub formă de oxohalogenocromați ai metalelor alcaline sau de argint, compuși de tipul: $M[CrOF_4]$, $M_2[CrOF_5]$ și respectiv $M[CrOCl_4]$, $M_2[CrOCl_5]$. Oxopentaclorocromații cromului (V) sînt analogi cu compușii pentavalenți corespunzători ai Mo, V, Nb și Ta.

Cromul hexavalent formează o serie de oxohalogenuri și oxohalogenosăruri. Astfel, prin acțiunea acizilor halogenați anhidri asupra CrO_3 se formează oxohalogenurile de tipul CrO_2X_2(X = F, Cl, Br); produșii sînt lichizi, ușor hidrolizabili și prezintă proprietăți oxidante puternice:

$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4 + 2HCl$$

La tratarea acestora cu soluții concentrate de halogenuri alcaline se separă produși roșii, cristalini de formă: $M[CrO_3X]$ unde X = F, Cl, Br, I.

15.1.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Sulfatul de crom (II) se obține fie prin reducerea cu zinc a soluțiilor de sulfat de crom (III), fie prin reducere electrolitică a sărurilor de Cr (III) în mediu de acid sulfuric. Soluțiile obținute au caracter reducător, absorb oxigenul din aer. Se cunoaște $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ izomorf cu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CrSO_4 \cdot H_2O$ și sulfații dubli de forma $M_2SO_4 \cdot CrSO_4 \cdot nH_2O$. De exemplu, în ultimul timp a fost studiat sulfatul dublu de Cs și Cr (II), constatîndu-se o structură binucleară cu punte sulfat, $Cs_4[Cr_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, structură stabilită în baza măsurătorilor spectrale, termice și magnetice. În ce privește sărurile cromului (III) ale oxoacizilor sînt bine cunscuți sulfații, alaunii, azotații și ortofosfații.

15.2.5.9. COMBINAŢII COMPLEXE

Cromul formează compuşi coordinativi de la starea de oxidare (—II) $Na_2[Cr(CO)_5]$ la (—I) $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ la (O) $Cr(CO)_6$ precum şi (I), (II), (III), (IV) şi (V), mai frecvenţi fiind în cazul Cr(III). Vom trata mai întîi carbonilul de crom şi derivaţii săi, cromul funcţionînd zero valent, precum şi monovalent.

Hexacarbonilul de crom, $Cr(CO)_6$, se obţine prin acţiunea oxidului de carbon sub presiune de 50 atmosfere asupra unui amestec de $CrCl_3$ anh. şi bromură de fenil magneziu, în mediu de eter etilic, la —70°C. *Hein* a explicat mecanismul acestei reacţii prin formarea de $CrPh_3$. *Hieber* presupune că iniţial s-ar forma un compus de tipul $Cr(CO)_2R_4$ sau $Cr(CO)_3R_3$, care în urma descompunerii cu acizi ar duce la formarea carbonilului de crom.

$$2Cr(CO)_3R_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Cr(CO)_6 + Cr^{3+} + 6\ R + 3/2H_2$$

sau

$$3Cr(CO)_2R_4 + 6\ H^+ \rightleftharpoons Cr(CO)_6 + 2Cr^{3+} + 12\ R + 3\ H_2$$

$Cr(CO)_6$ se prezintă sub formă de prisme incolore, structură hexagonală, diamagnetice; se dizolvă în diferiţi solvenţi organici, se descompune lent sub acţiunea luminii, repede la 210°C în crom metalic şi oxid de carbon.

Hexacarbonilul de crom conduce la o serie de alţi carbonili, cum sînt $M_2[Cr(CO)_5]$, $M_2[Cr_2(CO)_{10}]$, $M[Cr(CO)_5I]$. Astfel, prin acţiunea Na metalic dizolvat în NH_3(l) rezultă $Na_2[Cr(CO)_5]$; iar soluţiile de KOH în MeOH conduc la $K[Cr(CO)_3(H_2O)_2OH]$ care hidrolizează după relaţia:

$$K[Cr(CO)_3(H_2O)_2OH] + H_2O \rightleftharpoons Cr(CO)_3(H_2O)_3 + KOH$$

Prin încălzirea $Cr(CO)_6$ cu piridină la 200°C, în tub închis, rezultă prisme galbene de $Cr(CO)_4Py_2$, iar la temperatura de 150°C prisme roşii de $Cr(CO)_3Py_3$. În prezenţă de orto-fenantrolină, α, α'-dipy, π-ciclopentadienil, rezultă derivaţii substituiţi:
$[Cr(CO)_4\ phen]$, $[Cr(dpy)_3]$, $[Cr(dpy)_3]^+$, $M[C_5H_5Cr(CO)_3]$ ce derivă de la hidrura $H[C_5H_5Cr(CO)_3]$.

Dibenzen-crom, $Cr(C_6H_6)_2$ rezultă prin acţiunea benzenului asupra $CrCl_3$, în prezenţa aluminiului şi triclorurii de aluminiu anhidră; se prezintă sub formă de ace brune ce se descompun la 300°C, iar în aer la temperatura camerii trece în compusul galben $[Cr(C_6H_6)_2]OH$.

Cromul în stare de oxidare (II), d^4, formează un număr limitat de combinaţii complexe şi anume $[Cr(dpy)_3](ClO_4)_2$, $K_4[Cr(CN)_6]$ $K_4[Cr(NCS)_6]$, $[Cr(CO)_2diars_2\ X]X$.
Din determinări magnetice s-a dedus că în general compuşii Cr(II) sînt de tip spin înalt, afară de cianocomplexul amintit mai sus care intră în categoria spin jos.

În schimb compuşii coordinativi ai Cr (III), d^3, sînt numeroşi. În general sînt octaedrici, afară de compusul $[PCl_4]^+[CrCl_4]^-$ ce conţine anionul tetraedric $CrCl_4^-$. Se cunosc aminele complexe de tipul $[CrAm_6]^{3+}$, cît şi aminele

complexe mixte de tipurile $[CrAm_{6-n}(H_2O)_n]^{3+}$ sau $[CrAm_{6-n}R_n]^{(3-n)+}$ unde Am = = NH_3, amine polidentate iar $R = NO_2^-$, halogen$^-$, SO_4^{2-}.
Mulţi anioni complecşi sînt de tipul $[CrX_6]^{3-}$; unde $X = F^-$, Cl^-, CN^-, NCS^-. În special amintim sărurile ce provin de la anionul tip Reinecke, $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$.

De la Cr (IV), d^2, există fluorurile complexe $MCrF_5$ şi M_2CrF_6, penta şi respectiv hexacoordinate.

Starea de oxidare (V), d^1, este reprezentată prin fluoro şi oxohalogeno-complecşii, $KCrOF_4$, $AgCrOF_4$ şi $M_2[CrOCl_5]$.

15.2. MOLIBDENUL

15.2.1. ISTORIC ŞI STARE NATURALĂ

Sulfura naturală de molibden *(molibdenita)* este cunoscută încă din antichitate şi a fost folosită pentru scris; denumirea dată mineralului provine de la cuvîntul grecesc *molibdos*, care înseamnă plumb, datorită asemănării dintre aceste minerale şi plumb. În 1778 Scheele arată că prin tratarea molibdenitei cu HNO_3 diluat rezultă MoO_3 o pulbere albă. După cîţiva ani, în 1785, *Pelletier* dovedeşte că acest mineral este o sulfură naturală şi care prin prăjire se transformă în MoO_3. La reducerea acestui oxid cu cărbune, în 1790, *Hjelm* ajunge să obţină molibdenul metalic impur. În fine în anul 1910 *Coolidge* reuşeşte să se obţină un metal pur. După 1940 molibdenul se foloseşte ca adaos la oţeluri. Datorită proprietăţilor sale molibdenul este folosit de la sfîrşitul secolului trecut în multe ramuri ale tehnicii moderne.

Molibdenul se găseşte în natură sub formă de combinaţii (disulfură sau compuşi oxigenaţi) în diferite minerale disperse. Conţinutul molibdenului din scoarţa terestră este de ordinul $1.10^{-4}\%$.

Mineralul cel mai important astăzi este *molibdenita*, MoS_2, cu un conţinut mare în molibden (60% Mo). Zăcămintele de molibdenită de valoare industrială sînt de origine hidrotermală. Cele mai răspîndite zăcăminte fiind localizate în filoane de cuarţ, sub formă de lame hexagonale cenuşii, strălucitoare şi care sînt unsuroase la pipăit, lasă urmă neagră pe hîrtie.

O altă grupă de minerale sînt pe bază de compuşi oxigenaţi şi fac parte din grupa scheelitului. În această grupă intră molibdaţii de calciu, fier, plumb, cît şi oxid de molibden hidratat. În general toţi aceşti molibdaţi cristalizează în sistemul tetragonal. Se găsesc în zonele de oxidare ale zăcămintelor de molibden. Între mineralele mai importante amintim: *powelitul*, $CaMoO_4$; *wulfenitul*, $PbMoO_4$; *ferimolibdatul*, $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7,5H_2O$ şi *ilsemanitul*, $MoO_2 \cdot 4MoO_3$. Molibdenul se găseşte în cantităţi mici în unii meteoriţi, în apa de mare, în plante terestre şi marine, în cărbuni, în petrol şi în regnul animal.

15.2.2. METODE DE OBȚINERE

Prima etapă în obținerea molibdenului este concentrarea și prelucrarea minereurilor respective ce au un conținut în molibden ce variază între 0,01—0,04%. Minereurile pe bază de molibdenită se concentrează prin flotație selectivă iar cele pe bază de compuși oxigeneți se concentrează în molibden prin prelucrare hidrometalurgică și prin flotație. Apoi concentratele minereurilor de molibden se prelucrează prin procedee pirometalurgice sau hidrometalurgice; în primul caz rezultă MoO_3 sau feromolibden, iar în cel de al doilea se ajunge la molibdați sau trioxid de molibden.

La prăjirea oxidantă a concentratelor de molibdenită la 550—600°C rezultă MoO_3, MoO_2 și molibdați de cupru, zinc, sau fier. Dacă prăjirea are loc la 1000°C trioxidul de molibden se volatilizează și se captează ca atare:

$$MoS_2 + 7/2O_2 \longrightarrow MoO_3 + 2SO_2$$

Prin topirea MoS_2 cu Na_2CO_3 și KNO_3 la 700°C rezultă molibdați alcalini:

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 9KNO_3 \longrightarrow Na_2MoO_4 +$$

$$+ 2Na_2SO_4 + 9KNO_2 + 3CO_2$$

La tratarea cu apă, în soluție trece molibdatul de sodiu; prin adăugare de acid clorhidric se separă $MoO_3 \cdot nH_2O$.

Uneori concentratele de molibdenită prăjită sînt tratate cu o soluție apoasă de hidroxid de amoniu 10% în exces, rezultînd, în soluție heptamolibdat de amoniu:

$$7MoO_3 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_6[Mo_7O_{24}] + 3H_2O$$

$$7MMoO_4 + 34NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_3[Mo_7O_{24}] + 7[M(NH_3)_4](OH)_2 + 24H_2O$$

$$7Fe_2(MoO_4)_3 + 18NH_4OH + 12H_2O \longrightarrow 3(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] + 14Fe(OH)_3$$

După separarea $Fe(OH)_3$, soluția se concentrează, iar la acidulare se separă de asemenea trioxidul de molibden hidratat, care prin calcinare trece în MoO_3.

La prelucrarea pirometalurgică și hidrometalurgică a concentratelor minereurilor de molibden se obține în funcție de procedeu MoO_3, MoO_2, $CaMoO_4$, $FeMoO_4$, $(NH_4)_3[Mo_7O_{24}]$, Na_2MoO_4 etc., care servesc la obținerea molibdenului, a feromolibdenului, a oțelurilor ce conțin fier și a diferiților compuși ai molibdenului.

Molibdenul se poate obține fie prin reducerea directă a molibdenitei, fie din trioxidul de molibden prin reducere chimică sau electrolitică. Molibdenita poate trece direct în molibden prin tratare în cuptor electric cu Fe_2O_3, sau MoO_2, CaO, amestec de CaO și cărbune; în cazul cînd se folosește clor trece direct în pentaclorură de molibden.

$$7MoS_2 + 4Fe_2O_3 \longrightarrow 7Mo + 8FeS + 6SO_2$$

$$MoS_2 + 2MoO_2 \longrightarrow 3Mo + 2SO_2$$

Reducerea oxizilor de molibden (α-MoO_3 și δ-MoO_2) se face cu hidrogen, cărbune, siliciu, metalotermic sau electrolitic. Reducerea cu hidrogen a trioxidului de molibden sau a molibdatului de amoniu se realizează la temperaturi cuprinse între 1000—1100°C,rezultînd o pulbere de molibden piroforică. Prin reducerea la cald a oxizilor de molibden cu cărbune rezultă molibden impurificat cu carbură de molibden MoC_2. În cazul folosirii siliciului se separă un molibden impurificat cu siliciuri, folosit în tehnică. De asemenea reducerea aluminotermică se aplică la obținerea feromolibdenului, folosit în metalurgie.

Prin încălzirea electrică în vid sau atmosferă de argon a unui amestec de trioxid de molibden și calciu metalic pur, rezultă o pulbere pură de molibden.

Obținerea electrolitică a molibdenului se poate realiza în topitură, folosind un amestec de $K_3[MoCl_6]$ și cloruri ale metalelor alcaline sau în soluții de $H_2MoO_4 \cdot nH_2O$ în mediu de acid acetic sau clorhidric, folosind electrozi din diferite materiale.

Molibdenul se mai poate obține prin reducerea la cald și în prezența aerului a clorurilor de molibden cu diferite metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, prin reducerea MoF_3 cu hidrogen, sau prin disocierea termică a hexacarbonilului de molibden la 600°C. Prin ultima metodă rezultă un molibden de puritate excepțională. În celelalte cazuri purificarea molibdenului se face pe cale pirometalurgică sau electrolitică. Prin topirea molibdenului în vid înaintat se elimină impuritățile volatile; în vederea desulfurării se adaogă mangan, siliciu, calciu sau siliciuri; iar pentru a elimina conținutul interstițial de oxigen, azot, hidrogen sau carbon se adaogă pulberii de molibden cantități mici de bor, titan, toriu etc. Impuritățile contribuie la scăderea maleabilității, conductibilității, tenacității și a rezistenței mecanice a molibdenului, care devine mai casant și mai dur.

Pulberea de molibden poate fi trecută în stare compactă prin sinterizare în atmosferă de hidrogen, prin topire în arc electric în vid și prin topire cu un fascicol de electroni în atmosferă de argon sau heliu.

15.2.3. PROPRIETĂȚI

Proprietăți fizice. Molibdenul redus se prezintă sub formă de pulbere fină cenușie; în stare compactă molibdenul are culoare albă argintie. Prezintă o rețea cu structură cubică centrată.

Deși molibdenul s-a obținut în stare pură de peste 100 ani nu se poate afirma că proprietățile sale au fost studiate bine pînă în prezent. Molibdenul este un metal greu, densitatea sa variază în funcție de probe, astfel pentru pulberi s-a găsit valoarea de 10,28 $g \cdot cm^{-3}$, pentru fire de diferite diametre de 10, 32 $g \cdot cm^{-3}$, față de valoarea calculată prin determinări röentgenografice de 10, 22 $g \cdot cm^{-3}$. Duritatea în scara mineralogică a molibdenului este de 5,5 unități. Molibdenul de puritate 99,95% este atît de plastic și maleabil, încît se pot obține ușor fire și poate fi prelucrat sub presiune, atît la cald cît și la rece. Duritatea Brinell a molibdenului laminat este de 160—185 kg/mm^2. Rezistența mecanică a molibdenului prelucrat sub presiune este în funcție de mări-

mea granulelor, de gradul de deformare și de tratamentul termic. Dacă se micșorează temperatura de încercare de la +17° la −253°C, rezistența de rupere la tracțiune crește cu 5 kg/mm² (de la 49−54).

Temperatura de topire a molibdenului este cuprinsă între valorile de 2600°−2622°C.

Dat fiind că molibdenul se utilizează astăzi mult la fabricarea filamentelor becurilor electrice s-au consacrat multe lucrări problemei determinării capacității de evaporare și temperaturii de fierbere a acestui metal, valorile variind între 3560°−5876°C, în funcție de puritate; lucrările mai dau pentru temperatura de fierbere a molibdenului valoarea de 4727°C, în vid fiind de 3177°C. Căldura de vaporizare a molibdenului la temperatura de fierbere este 1768 cal. g^{-1}. Conductivitatea medie a molibdenului în intervalul de temperatură de 0°−100°C este de 0,355 cal/cm³.s°C și scade odată cu creșterea temperaturii de la 0,346 la 0,333; rezultate analoge s-au obținut și la temperaturi scăzute; între 900° și 1627°C, conductivitatea termică a molibdenului variază liniar de la 0,26 la 0,16 cal/cm s°C.

Coeficientul de dilatare termică liniară a unui fir de molibden este de ordinul 10^{-6}, fiind cuprins între $4{,}9\cdot10^{-6}$ pentru 100°C și $7{,}2\cdot10^{-6}$ pentru 2000°C. Variația coeficientului de dilatare liniară a molibdenului în intervalul 25−300 K este dat în fig. 15.7.

Rezistivitatea molibdenului la 0°C are valoarea de $5{,}70\cdot10^{-6}$ ohmi. cm, crește apreciabil cu temperatura, atingînd valoarea de $78{,}2\cdot10^{-6}$ ohmi. cm la temperatura de 2527°C.

Molibdenul este paramagnetic, măsurătorile destul de recente indică $\chi_s = 0{,}93\cdot10^{-6}$ la temperatura obișnuită.

Între proprietățile electrice amintim rezistivitatea electrică ce a fost determinată pe fire de molibden: astfel, la 0°C rezistivitatea specifică este 5,2 (exprimată în microohmi/cm².cm) iar la punctul de topire (2622°C) este de 81,4. De curînd *Kapitza* a urmărit influența cîmpului magnetic asupra rezistivității firelor de molibden de diferite dimensiuni.

Molibdenul formează cupluri termoelectrice cu diferite materiale (platin, tantal). Determinarea emisiei termoelectrice a permis calcularea energiei de ionizare pentru molibden (valoare medie = 4,30 eV).

Potențialul electrochimic normal al molibdenului a fost determinat de mulți cercetători, rezultatele nefiind concordante datorită pasivării rapide a acestui metal. Măsurătorile au fost efectuate în soluții acide, bazice sau saline, constatîndu-se dependența de valoarea *p*H-ului.

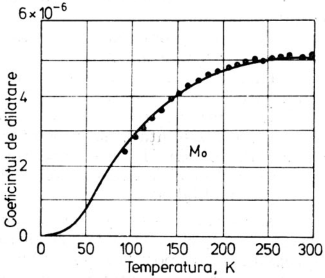


Fig. 15.7. Variația coeficientului de dilatare liniară a molibdenului în funcție de temperatură.

Din punct de vedere mecanic, molibdenul pur în stare compactă, este plastic, maleabil, ductil, și poate fi prelucrat (laminat, trefilat, matrițat) bine sub presiune.

Datorită coeficientului mic de dilatare și conductibilității termice relativ mari, molibdenul are o rezistență mecanică bună la variațiile de temperatură. Rezistența mecanică a molibdenului este superioară altor metale.

Prin impurificare cu carbon, hidrogen, oxigen, azot, sulf, etc., molibdenul devine dur, casant, fragil și nu poate fi prelucrat sub presiune.

Proprietăți chimice. În timp ce la temperatura obișnuită molibdenul este stabil în aer, la temperaturi ridicate se oxidează ușor, determinant fiind gradul de diviziune al metalului. Pulberea fină de molibden se transformă în MoO_3 prin încălzire la 500°C; în stare compactă reacția de oxidare are loc peste 790°C.

Vaporii de apă atacă pulberea de molibden, la oxizi în diferite trepte de valență.

Halogenii atacă molibdenul începînd de la 50°C, 300°C, 600°C și respectiv 800°C, corespunzător fluorului, clorului, bromului și iodului. În prezența oxigenului sau a umidității rezultă oxohalogenuri de molibden; diluarea halogenului cu CO_2 conduce la halogenuri în trepte de valență inferioare.

Prin încălzirea molibdenului cu elemente calcogene se formează compuși de tipul MoX_2, Mo_2X_3, MoX_3 și uneori Mo_2X_5. Molibdenul se combină direct cu azotul la 1500°C sau la temperaturi mai scăzute cu amoniacul (600—800°C) cu formare de azoturi. Similar reacționează cu fosforul sau arsenul conducînd la compuși de tipul: MoX, MoX_2, Mo_3X.

Molibdenul încălzit peste 600°C reacționează cu cărbune sau compuși ai carbonului, rezultînd carburile Mo_2C, MoC, MoC_2. Monoxidul de carbon sub presiune de 200 atm. reacționează cu pulberea fină de molibden încălzită la 200°C, formînd hexacarbonilul de molibden. Acizii diluați (HF, HCl, HNO_3) ca și soluțiile apoase de hidroxizi alcalini nu reacționează cu molibdenul la temperatura obișnuită. În schimb molibdenul se dizolvă în H_2SO_4, HCl, concentrat, la fierbere, HNO_3 de concentrație sub 10 N, apă regală, amestec de acid azotic și fluorhidric, acid azotic și sulfuric, cît și topituri oxidante, peroxizii metalelor alcaline, amestec de hidroxid alcalin și azotat sau clorat de potasiu.

Pasivarea molibdenului are loc în prezența acidului azotic concentrat, cît și prin oxidare anodică.

Hidrogenul se dizolvă în cantități mici în molibden în intervalul de temperatură de la 400° la 1200°C.

În ce privește reactivitatea molibdenului față de metale se poate spune că există o rezistență pînă la 800°C pe care o arată față de Li, Na, K, Mg, Ca, Zn, Pb, Bi, Sn, Hg; galiu reacționează cu molibdenul sub 300°C. De aceea în procese electrolitice se pot folosi creuzete, diafragme și electrozi confecționate din molibden.

Molibdenul formează, la temperaturi ridicate, soluții solide de substituție numai cu elementele tranziționale din grupele V și VI care au raze atomice apropiate și care posedă rețele cubice centrate (Cr, W, V, Nb, Ta). Cu titanul miscibilitatea în orice proporții nu e posibilă decît peste 850°C. Celelalte metale se aliază cu molibdenul, din diagramele respective constatîndu-se formarea

de soluții solide și numeroși compuși intermetalici. Astfel sînt bine studiate următoarele diagrame binare: Mo—Be, Mo—Al (s-au caracterizat compușii intermetalici Mo_3Al, $MoAl_2$, $MoAl_5$), Mo—Fe (cu fazele σ—FeMo și ε—Fe_3Mo_2), Mo-Co (se cunosc mai mult de patru faze intermediare), Mo—Ni (cu trei faze intermediare β—Ni_4Mo, γ—Ni_3Mo, δ—NiMo), Mo—Cr (prezintă un eutectic cu 22,7% Mo), Mo—Zr (cu faza $ZrMo_2$) etc.

O serie de sisteme ternare au fost studiate datorită aplicațiilor practice deosebit de interesante: Mo—Fe—Cr, Mo—Fe—Co, Mo—Fe—Ni, Mo—Co—Ni, Mo—Ti—Cr, Mo—Ti—Mn.

Proprietăți fiziologice. Așa cum s-a mai spus, Mo există în cantități mici (1 mg/kg) în regnul vegetal și animal (plante terestre și marine) și joacă rol catalitic în multe reacții la nivelul celulei vii. Urme de molibden joacă un rol fundamental în fixarea azotului din atmosferă prin intermediul bacteriilor specifice. În procesul nutritiv al plantelor, Mo are rol important; plantele (în prezența compușilor săi) pot tolera săruri (cu caracter toxic) de exemplu: săruri de Mn, Zn, Co, Ni, Cu. Citricele, inul, lucerna, conopida rețin cantități de Mo, provocînd o dezvoltare rapidă. Drept îngrășămînt pentru sol se recomandă molibdat de amoniu. În cantități mari, Mo poate deveni toxic; este cazul unor plante ce conțin cantități variabile de molibden. Pentru oameni inhalarea prelungită a fumului de MoO_3 poate deveni periculoasă.

15.2.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Molibdenul este unul din metalele necesare fabricării oțelurilor inoxidabile și refractare, cît și în alte domenii. În tabelul următor se indică diversele aplicații (tab. 15.4).

Molibdenul pur se utilizează sub formă de sîrmă pentru elemente de încălzire în cuptoarele cu rezistență electrică, necesare la obținerea de tem-

Tabelul 15.4

Aplicații ale Mo și compușilor săi

Folosirea ca metal 97%	Metal pur 2%	
	Aliaje cu cantități mari de Mo 5%	
	Oțeluri speciale cu cantități micie de Mo 90%	aromatizare și reformare 0,3%
Aplicații chimice 3%	Catalizatori 0,5%	oxidare, halogenare, condensare 0,05%
		desulfurare 0,15%
	pigmenți 2%	oranje de Mo ..1,1%
		lacuri 0,9%
	Diverse domenii 0,5% (ceramică, inhibitori de coroziune, carburi și boruri de Mo, lubrefianți, reactivi	

peraturi înalte. Cu toate că sîrma de Mo a acestor cuptoare ar trebui să reziste la acțiunea vaporilor de alcool și a atmosferei reducătoare de hidrogen, se utilizează totuși cuptoare cu molibden care realizează temperaturi înalte (pînă la 1600°). Tabla de Mo se folosește în radiotehnică și tehnica razelor X. Molibdenul pur se utilizează la absorbția oxigenului din gazele inerte, care se trec peste pulberea încălzită la 600—900°C.

Molibdenul se folosește pe scară largă la diferite aparate electrice de vacuum și redresoare de curent, contacte pentru comutatoare de curent și confecționat electrozi pentru sudură cu hidrogen atomic. Cea mai mare cantitate de molibden totuși se folosește sub formă de aliaje, în special oțeluri cu molibden, introducerea molibdenului produce creșterea limitei de elasticitate, rezistența la rupere, proprietățile anticorozive, capacitatea de călire și păstrarea proprietăților magnetice.

Adaosuri mici de molibden (0,15—0,8%) îmbunătățesc mult calitatea sistemelor ternare sau cuaternare pe bază de Cr, Ni, Fe, C, prezentînd rezistență la coroziune. Molibdenul se mai adaogă în cantități mici (0,6%) și la oțelurile obișnuite, folosite la turnarea de piese în instalații cu vapori supraîncălziți, deoarece prezența Mo produce o creștere a termostabilității oțelului.

Pentru industria chimică, în instalațiile unde se folosesc acizi, se recomandă aliaje pe bază de Fe, Cr, Ni, Cu și adaos de Mo.

La fabricarea elementelor de rezistență se folosesc aliaje de tip nicrom (Ni—Cr—Mn) cu un adaos de 1—7% Mo, molibdenul mărind rezistența electrică a aliajelor fără a micșora rezistența la temperaturi ridicate.

Aliajul cu 45% Ni, 25% Co și 7% Mo, restul fier, este utilizat în tehnica telecomunicațiilor. Aliajele de Fe, Ni, Mn și Mo sînt folosite în tehnica tuburilor electronice. Iar aliajul cu compoziția 20% Mo, 20% Fe, 58% Ni, 2% Mn este folosit la confecționarea tuburilor roentgen. În confecționarea de magneți, cu forță coercitivă ridicată, se recomandă aliaje Fe—Mo, fără carbon, cu conținut de 14—24% Mo; molibdenul produce o inducție remanentă ridicată, deci aliajul capătă proprietăți magnetice superioare. Aliajele de molibden cu tantal înlocuiesc, în laboratoare platina. Iar aliajul de Pt—Mo poate înlocui în electrotehnică aliajele de metale platinice, de exemplu Pt—Ir.

Molibdenul nu se folosește pe scară largă în elaborarea de aliaje ale metalelor neferoase, deoarece Mo are punct de topire ridicat. Aliajul cu 30—60% Mo și 70—40% Ag și unele aliaje de Cu—Mo sînt utilizate pentru comutatoare de curent electric.

Carburile și siliciurile molibdenului, avînd duritate ridicată, se folosesc ca adaosuri în unele aliaje dure. Pentru temperaturi înalte peste 2000°C se folosesc termocupluri de wolfram și molibden (20—90% Mo și 80—10% W).

Un domeniu relativ nou este aplicarea molibdenului drept catalizator într-o serie de procese: oxidare, hidrogenare, dehidrogenare, izomerizare, polimerizare, ciclizare, condensare, alchilare, deshidratare etc.

Compușii simpli și complecși ai Mo (element tranzițional) ce prezintă colorații intense, sînt folosiți ca pigmenți: molibdat de plumb coprecipitat cu cromat de plumb (oranj de molibden), lacuri pe bază de heteropolimolibdați, cerneluri colorate prin reducere direct pe fibre.

Compuși ai Mo pot servi la protecția unor metale, de exemplu: inhibitor de coroziune în soluție sub formă de molibdat, sub formă de oxid negru

de molibden, drept catalizator în băi de fosfatare etc. În general coloranții pe bază de molibden se caracterizează printr-o mare stabilitate, luciu intens, putere de acoperire, servesc la fabricarea vopselelor, a cernelurilor de tipar, colorarea materialelor plastice, la vopsirea pieilor, a blănurilor, a părului. Sulfura de molibden, MoS_2 (molibdenita) datorită aderenței pe metale, poate acoperi suprafețe largi; de asemenea se recomandă ca lubrefiant, se încorporează în mase plastice, în cauciuc și în materiale poroase. Molibdatul de amoniu se folosește în agricultură în vederea ameliorării unor terenuri unde se cultivă citrice, conopidă, lucernă etc.

15.2.5. COMBINAȚIILE MOLIBDENULUI

Generalități. Molibdenul formează compuși în diverse trepte de valență: (VI), (V), (IV), (III), (II), (I), (O) dintre care cele mai stabile corespund molibdenului hexavalent. În tabelul următor sînt trecute stările de oxidare și stereochimia compușilor molibdenului (tabelul 15.5). Pe lîngă combinații simple

Tabelul 15.5

Tipuri de compuși ai molibdenului

Starea de oxidare	Numărul de coordinație	Geometria	Exemple
Mo^{2-}	5	—	$[Mo(CO)_5]^{2-}$
$Mo^0(d^6)$	6	octaedric	$Mo(CO)_6$, $py_3Mo(CO)_3$, Mo (difosfin)$_3$, $Mo(CO)_5I^-$, $[Mo(CN)_5NO]^{4-}$
$Mo^I(d^5)$	—	complex	$(C_6H_6)_2Mo^+$, $[\pi-C_5H_5Mo(CO)_3]_2$
$Mo^{II}(d^4)$	5	—	$[Mo(OCOCH_3)_2]_2$
	6	octaedric	$Mo(diars)_2X_2$, $[Mo(CN)_6]^{4-}$
	7	—	$[Mo(diars)_2(CO)_2X]^+$
	9	—	Mo_6Cl_{12}
$Mo^{III}(d^3)$	6	octaedric	$[Mo(NCS)_6]^{3-}$, $[MoCl_6]^{3-}$, $[Mo(CN)_6]^{3-}$
	8	dodecaedric	$[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$
$Mo^{IV}(d^2)$	—	complex	$(\pi-C_6H_5)_2MoH_2$
	6	octaedric	$[Mo(NCS)_6]^{2-}$, $[Mo(diars)_2Br_2]^{2+}$
	6	trigonal	MoS_2
	8	dodecaedric	$[Mo(CN)_8]^{4-}$, $MoCl_4(OAsPh_3)_4$
$Mo^V(d^1)$	6	octaedric	$Mo_2Cl_{10}(s)$, $[MoOCl_5]^{2-}$
	8	dodecaedric	$[Mo(CN)_8]^{3-}$
$Mo^{VI}(d^0)$	4	tetraedric	MoO_4^{2-}, MoO_2Cl_2
	6	octaedric	MoF_6, $[MoO_2F_4]^{2-}$, MoO_3(distors)

se cunosc și un număr foarte mare de combinații complexe ale molibdenului, în diverse trepte de valență. Dacă la compușii molibdenului în trepte inferioare de valență se manifestă caracterul reducător și bazic, la compușii molibdenului hexavalent se întîlnește în special caracterul acid și covalent. Stările de valență inferioare ale molibdenului se caracterizează prin culori caracteristice, trecerea de la o valență la alta poate fi urmărită prin schimbul de culoare.

În afară de compuşi ai molibdenului corespunzînd stărilor de valenţă amintite se cunosc compuşi interstiţiali, nestoechiometrici (de valenţă intermediară) cum sînt oxizii denumiţi albastru de molibden, cît şi compuşi metalorganici.

Dintre compuşii molibdenului divalent, amintim monoxidul de molibden, $MoO_{0,93-0,97}$, dihalogenurile de molibden, $(MoX_2)_6$, cît şi o serie de ioni micşti de forma $[Mo_6X_8]^{4+}$, $[Mo_6X_8(OH)_6]^{2-}$ şi $[Mo_6X_8(H_2O)_2(OH)_4]$.

Starea de valenţă (III) nu este caracteristică molibdenului, compuşii avînd un caracter reducător şi stabilitate redusă la aer. Pe lîngă compuşii simpli Mo_2O_3, $Mo(OH)_3$, MoX_3 (X = F, Cl, Br), Mo_2S_3, se cunosc combinaţii complexe, ce se caracterizează printr-o stabilitate deosebită. Culorile acestor compuşi variază de la galben, brun, verde, violet şi cenuşiu.

Se cunosc un număr redus de compuşi ai molibdenului (IV) de exemplu δ-MoO_2, MoS_2, MoX_4 (X = Cl Br) cît şi combinaţii complexe, halogenuri şi pseudohalogenuri complexe de tipul $K_4[Mo(CN)_8]$, $(NH_4)_2[MoOCl_5]$, $K_4[Mo(CN)_4(OH)_4]$, $K_4(MoO_2(CN)_4]$, $K_2[Mo(NCS)_6]$ etc.

Pentru molibden, starea pentavalentă reprezintă un domeniu ce s-a dezvoltat mult în ultima decadă; compuşii simpli sau coordinativi au caracter reducător şi sînt în special covalenţi. Printre combinaţiile simple menţionăm $MoO(OH)_3$, Mo_2O_5, halogenurile MoX_5 (X = F, Cl), oxohalogenuri de diferite tipuri şi Mo_2S_5. De asemenea se cunosc un număr remarcabil de compuşi coordinativi, oxohalogeno- sau pseudohalogenuri complexe.

Soluţiile ce conţin Mo (V) se obţin prin reducerea compuşilor molibdenului hexavalent, folosind amalgam de sodiu, ditionit de sodiu, zinc în mediu acid, reducere electrolitică. Soluţiile rezultate sînt colorate în mod variat de la brun, roşu, violet, verde, după natura solventului şi valoarea *p*H-ului.

Molibdenul formează un număr foarte mare de compuşi corespunzînd stării de valenţă (VI). Dintre aceştia amintim: MoO_3, MoS_3, $MoSe_3$, MoF_6 oxohalogenuri de tipul $MoOX_4$, MoO_2X_2, oxohalogeno-săruri ce conţin anionii $[MoO_2X_3]^-$, $[MoO_3X_2]^{2-}$, $[MoO_2X_4]^{2-}$, $[MoOF_5]^-$ şi $[MoOF_6]^{2-}$, molibdaţi, tiomolibdaţi, izopolimolibdaţi, heteropolicompuşi şi peroxocompuşi. Şi în cazul molibdenului hexavalent se întîlnesc o gamă largă de culori, galben, portocaliu, roşu, brun. Caracterul acid este pronunţat la compuşii Mo(VI), deasemenea caracterul legăturilor este net covalent.

Trebuie să menţionăm tendinţa de complexare faţă de diverşi liganzi anorganici sau organici, ce conţin oxigen, sulf sau arsen. Combinaţiile Mo (VI) pot fi reduse în mediu acid cu zinc, clorură de staniu (II), amalgame, acid sulfuros, ditionit de sodiu sau electrolitic, soluţiile trecînd prin diferite nuanţe de la incolor la albastru, apoi verde, în urmă devenind brune, roşii sau galbene, după natura reducătorului, solvent sau pH.

15.2.5.1. COMPUŞI CU HIDROGENUL

Solubilitatea hidrogenului în molibden este foarte mică, $s = 27\ cm^3/100\ g$ între 600—1100°C, iar coeficientul de difuzie $D = 0{,}059\ cm^2/sec$ între 575—980°C. Molibdenul electrolitic fixează hidrogenul în funcţie de $pH = 3-6$ şi de densitatea de curent.

15.2.5.2. COMPUŞI CU OXIGENUL

Molibdenul formează cu oxigenul o serie de compuşi oxigenaţi şi anume: MoO, Mo_2O_3, δ-MoO_2, Mo_2O_5, α-MoO_3 şi oxizii de molibden intermediari între α-MoO_3 şi δ-MoO_2 de compoziţie β-Mo_8O_{23}, β'-Mo_9O_{26} şi γ-Mo_4O_{11}. Solubilitatea O_2 în Mo prin inserţie este foarte mică (0,025% O_2 la 1070°C). Se ştie că la temperatura camerii molibdenul nu se oxidează prea mult în aer uscat; începînd de la 520°C începe să se formeze MoO_3, peste 600°C viteza de reacţie creşte. Prin încălzirea molibdenului în vapori de apă se formează la început (la 700—800°C) dioxid de molibden, MoO_2, care prin încălzire ulterioară trece în trioxid. Deci molibdenul formează ca ultim produs de oxidare numai MoO_3 (la fel la prăjirea molibdenitei se formează MoO_3). În continuare vom analiza compuşii oxigenaţi ai molibdenului în diferite trepte de valenţă.

Monoxidul de molibden, $MoO_{0,93}$-$MoO_{0,97}$. Prin acţiunea vaporilor de potasiu asupra compuşilor oxigenaţi ai molibdenului se obţin o serie de produşi ce conţin $K_{1,5}MoO_3$ şi $K_{0,6}MoO_2$ şi care sub acţiunea apei sau alcoolului, prin reacţii de oxidoreducere elimină hidrogen şi separă un rezidiu format din molibdat de potasiu (VI), solubil şi o pulbere neagră, greu solubilă, cu proprietăţi reducătoare de compoziţie între $MoO_{0,93}$-$MoO_{0,97}$.

Oxidul de molibden (III), Mo_2O_3, rezultă prin deshidratarea hidroxidului de molibden $Mo(OH)_3$, prin reducerea MoO_3 cu o soluţie de potasiu în amoniac lichid sau reducerea cu hidrogen a MoO_3 la temperaturi ridicate. Se prezintă ca o pulbere neagră, greu solubilă în apă, solubilă în HCl, în absenţa aerului rezultînd o soluţie roşie ce conţine cationul Mo^{3+}.

δ-*Dioxidul de molibden* (IV), MoO_2, se obţine prin reducerea MoO_3 cu hidrogen sau amoniac în jur de 470°C, prin reacţia molibdenului cu vapori de apă la 800°C, sau reducerea molibdaţilor metalelor alcaline cu zinc metalic. Prin reducerea acidului molibdenic cu molibden metalic, la fierbere rezultă o soluţie ce trece prin diferite culori, de la albastru, verde, galben la brun, din care prin alcalinizare se precipită $MoO_2 \cdot 2\,H_2O$, de culoare brună-neagră. δ-MoO_2 anhidră, se prezintă ca o pulbere brun violet, insolubilă în acizi minerali neoxidanţi, dar solubilă în acid azotic cu oxidarea molibdenului la Mo (VI), Sublimă lent în vid la 1100°C, iar la 1977° se descompune în MoO_3 şi molibden metalic.

$$3MoO_2 \longrightarrow 2MoO_3 + Mo$$

Hidrogenul reduce MoO_2, în intervalul de temperatură de 950—1100°C la molibden metalic. La temperaturi ridicate, vaporii de apă şi dioxidul de carbon oxidează MoO_2 la MoO_3, iar clorul conduce la oxoclorură de molibden (VI) de forma MoO_2Cl_2.

δ-MoO_2 prezintă o structură similară cu aceea a rutilului, dar distorsionată datorită legăturilor puternice Mo-Mo, are caracter diamagnetic (d^2).

Oxidul de molibden (V), Mo_2O_5, rezultă ca o pulbere violet închis, la deshidratarea compusului oxohidrogenat $MoO(OH)_3$ sau descompunerea termică a combinaţiilor Mo (V) de tipul Mo_2OX_2 (X = SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$) în atmosferă de gaz inert (azot sau dioxid de carbon).

$$2MoO(OH)_3 \xrightarrow{N_2} Mo_2O_5 + 3H_2O$$

Pulberea violetă este solubilă în acizi, la cald formîndu-se săruri ale molibdenului (V).

Anhidrida molibdenică, α-MoO_3, prezintă o mare importanță tehnică, stînd la baza metodelor de obținere a molibdenului. Acest oxid al molibdenului (VI) se poate obține prin prăjirea molibdenitei în aer la 570°C, oxidarea în aer la 600°C a pulberii de molibden, reacție puternic exotermă (căldura de formare = 180,4 Kcal/mol), calcinarea în aer a oxizilor inferiori ca $MoO_{0,93}$-$MoO_{0,97}$, Mo_2O_3, MoO_2, Mo_2O_5, a heptamolibdatului de amoniu, $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ sau a oxidului monohidratat, $MoO_3 \cdot H_2O$

$$(NH_4)_2[Mo_7O_{24}] \rightleftharpoons 7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

α-MoO_3 purificat prin sublimare se prezintă sub forma unei pulberi albe strălucitoare, ce cristalizează în sistemul ortorombic cu structură stratificată. La încălzire apare o colorație galbenă, sublimă la 740°C și se topește la 795°C, peste 1700°C se descompune termic. Cristalele sînt slab paramagnetice ($\chi_M = +3 \cdot 10^{-6}$) independent de temperatură, prezintă caracter birefringent. Conductibilitatea electrică a MoO_3 pur este foarte mică $6,1 \times 10^{-13}$ $ohmi^{-1} \cdot cm^{-1}$ la temperatura obișnuită; este un bun conducător în stare topită și poate fi electrolizat, cu formare de MoO_2. Structura cristalină arată că fiecare atom de Mo e înconjurat octaedric de atomi de oxigen. În cazul cînd MoO_3 conține în dispersie coloidală oxizi ai molibdenului în trepte de valență inferioară prezintă o colorație verzuie sau albăstruie, purificarea sa se face prin sublimare în tuburi închise la temperatura de 800°C.

S-a constatat prin studiul dilatării trioxidului de molibden la încălzire și a contracției la răcire că acest oxid al Mo (VI) prezintă polimorfism, deoarece o bară din MoO_3, răcită de la 375°C la 50°C, în loc de a se contracta se lungește, cel mai pronunțat efect de alungire avînd loc la 275°C. Trioxidul de molibden poate fi redus la dioxid de molibden (IV) sau chiar la molibden, în funcție de regimul de temperatură, în prezența hidrogenului, monoxidului de carbon, amoniacului, metanului și alte hidrocarburi.

$$3MoO_3 + 2NH_3 \longrightarrow 3MoO_2 + 3H_2O + N_2$$

$$4MoO_3 + CH_4 \xrightarrow{700°C} 4MoO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Reducerea MoO_3 poate avea loc cu o serie de metale a căror oxizi au călduri de formare superioare valorii de 180 Kcal/mol (metale alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiu, lantanide, carbon, siliciu etc). Prin reducere catodică, în mediu de HCl, rezultă în soluție triclorura de molibden, Reducerea cu $H_2S(g)$ conduce la MoS_2. Acțiunea clorului gazos sau a clorurilor metalelor alcaline, CCl_4, PCl_5 asupra MoO_3, la cald, conduce la oxoclorura molibdenului (VI) de forma MoO_2Cl_2.

Trioxidul de molibden este parțial solubil în apă (1,5 g/l la 100°C), ușor solubil în soluții concentrate de hidroxizi sau carbonați alcalini, rezultînd molibdați alcalini de forma $M_2MoO_4 \cdot nH_2O$, iar din mediu de NH_4OH se separă $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$.

Din topiturile ce conțin amestecuri de MoO_3 și hidroxizi, carbonați sau borați ai metalelor alcaline, în raporturi variabile, se pot separa molibdați sau izopolimolibdați.

Trioxidul de molibden se folosește la obținerea molibdenului, a feromolibdenului, a diferitelor combinații complexe cu liganzi anorganici sau organici etc.

Oxizii de molibden intermediari între α-MoO_3 *și* δ-MoO_2 au fost semnalați pentru prima oară la reducerea progresivă a trioxidului de molibden (α-MoO_3) cu pulbere de molibden, de către *Magneli*. De la temperatura de 580°C pînă la 750°C se obțin următoarele trei faze: β-Mo_8O_{23}, β'-Mo_9O_{26} și γ-Mo_4O_{11}. Faza β-Mo_8O_{23}, cristale monoclinice de culoare albastru-negru. Faza β'-Mo_9O_{26}, cristale monoclinice, albastru-negru și aspect metalic. Faza γ-Mo_4O_{11}, cu compoziție variabilă între $MoO_{2,70}$ și $MoO_{2,75}$ se prezintă sub formă de tăblițe violacee, ortorombice. Acești oxizi intermediari derivă de la structura MoO_3 ce conține octaedri MoO_6 (fig. 15.8).

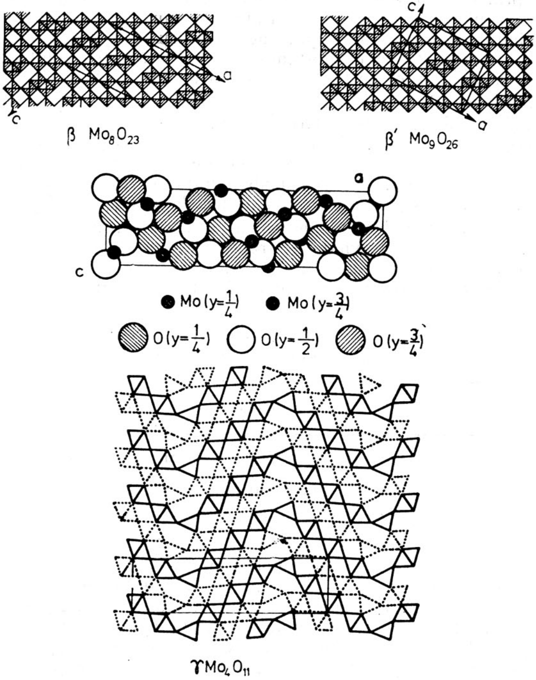


Fig. 15.8. Structurile oxizilor: β-Mo_8O_{23}, β'-Mo_9O_{26}, δ-Mo_4O_{11}.

Compuşi oxohidrogenaţi ai molibdenului:

Hidroliza sau acţiunea bazelor asupra compuşilor molibdenului în stări de valenţă inferioare conduce la compuşi oxohidrogenaţi necristalini, de exemplu $Mo(OH)_3$ şi $MoO(OH)_3$. De asemenea *oxizii albaştri de molibden* cuprind atît oxizi cît şi hidroxizi ai molibdenului, cu starea medie de oxidare a molibdenului între (V) şi (VI).

Hidroxidul de molibden (III), $Mo(OH)_3$ se obţine prin tratarea cu amoniac sau hidroxizi alcalini a compuşilor de molibden (III) sau prin reducerea molibdatului de amoniu cu hidrogen în prezenţa paladiului sau reducere catodică. Se prezintă ca o pulbere amorfă neagră, greu solubilă în apă şi acizi diluaţi. $Mo(OH)_3$ descompune apa în mediu bazic, cu degajare de hidrogen.

Compusul oxohidrogenat al Mo (V), $MoO(OH)_3$, se poate obţine în stare pură fie prin deshidratarea precipitatului brun de $Mo(OH)_5$ provenit prin tratarea soluţiilor ce conţin Mo(V) cu amoniac sau acetat de sodiu, fie prin acţiunea hidroxizilor alcalini asupra unei suspensii de albastru de molibden. $MoO(OH)_3$ se prezintă ca o substanţă brun-roşcată, greu solubilă în apă, solubilă în acizi şi exces de hidroxizi sau carbonaţi alcalini.

Oxizi albaştri de molibden sau *albastru de molibden* se obţin prin reducerea unei soluţii acidulate de molibdaţi alcalini, cu reducători ca: săruri de staniu (II), dioxid de sulf, hidrazină, hidrogen sulfurat, şi chiar pulbere de molibden; se poate reduce chiar o suspensie de MoO_3 în apă. Produşii rezultaţi sînt de culoare albastră, coloidali, hidrataţi nestoechiometric. Încălziţi pierd apa, la 320°C separîndu-se un amestec de MoO_2 şi MoO_3.

Albastru de molibden, se ştie astăzi că reprezintă un amestec de oxid şi hidroxid de molibden, avînd ca structuri de bază limită $MoO(OH)_2$ şi MoO_3. Starea de oxidare medie a Mo este cuprinsă între (V) şi (VI). În tabelul următor se indică compoziţia unor oxizi albaştri de molibden (tabelul 15.6).

Tabelul 15.6

Oxizii albaştri ai molibdenului

Gradul de oxidare mediu al Mo	Cristalin	Amorf
5,70	$MoO_{2,88} \cdot H_2O$	$MoO_{2,88} \cdot nH_2O$
5,66	—	$H[Mo_3O_9]$
5,50	$MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$	$MoO_{2,75} \cdot nH_2O$
5,20	$MoO_{2,60} \cdot nH_2O$	
5,00	$MoO_{2,0}(OH)$	

Aceste geluri de albastru de molibden sînt diamagnetice şi semiconductoare. Introduse în apă se dispersează în soli stabili numai la $pH = 4$, fără a se oxida în aer. La acidulare puternică floculează un gel reversibil. În schimb, gelurile nu sînt stabile în mediu bazic sau amoniacal şi se oxidează în aer, în funcţie de potenţialul redox Mo (V)/Mo (VI).

O explicaţie cu privire la coloraţia albastră nu a fost dată încă, se pare că s-ar forma grupuri de atomi Mo_3 ce ar produce compuşi de incluziune.

Aqua-oxidul de molibden (VI). La acidularea puternică a soluțiilor apoase de molibdați ai metalelor alcaline sau de amoniu pînă la $pH = 3-2$ sau prin hidroliza compusului $H_2[MoO_3Cl_2]$ la diferite temperaturi cuprinse între 20—95°C se separă compuși numiți adesea molibdenici, sub formă de microcristale albe sau gălbui (aparent hexagonale). Mult timp acești compuși se considerau acizi molibdenici sau hidrați ai oxidului de Mo (VI) de forma H_2MoO_4 sau $MoO_3 \cdot H_2O$, $H_2Mo_2O_7$ sau $2MoO_3 \cdot H_2O$, $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ sau $MoO_3 \cdot 2H_2O$ și $H_2[Mo_4O_{13}]$ sau $4MoO_3 \cdot H_2O$. Astăzi este unanim admisă existența hidraților oxidului de Mo (VI) și anume, în timp ce la temperatura camerii cristalizează $MoO_3 \cdot 2H_2O$, din soluțiile fierbinți se obține repede monohidratul, $MoO_3 \cdot H_2O$. În baza spectrelor RMN rezultă că toți atomii de hidrogen sînt legați în moleculele de apă și deci acești produși sînt hidrați ai MoO_3 și nu conțin molecule H_2MoO_4.

Dihidratul se prezintă sub forma a două modificații și anume una galbenă deschis, greu solubilă în apă, alta alb-albăstrue solubilă în apă. Ambele modificații se solvă în soluții apoase ale hidroxizilor alcalini sau acizi concentrați, conducînd (după raportul molar) la molibdați, izopolicombinații și heteropolicombinații. Soluția apoasă a modificației solubile de $MoO_3 \cdot 2H_2O$ la 40°C trece în timp în forma greu solubilă de $MoO_3 \cdot H_2O$, soluția limpede inițial devenind opalescentă.

Literatura menționează existența, la $pH = 2$, a unui puternic acid, al lui Graham-Murgier de forma $H_2[Mo_4O_{13}]$.

Molibdați. Sub denumirea de molibdați se încadrează compușii incolori ai Mo (VI) ce conțin anionul MoO_4^{2-}, cît și molibdați colorați ce provin de la Mo (IV) ce conțin anionul MoO_3^{2-}.

Trioxidul de molibden (VI) se dizolvă în soluțiile hidroxizilor sau carbonații metalelor alcaline, din aceste soluții cristalizînd molibdații de forma M_2MoO_4 (pH-ul soluțiilor fiind peste 6,5). S-a dovedit că atît în cristale, cît și în soluțiile apoase ale acestor compuși există ionul tetraedric MoO_4^{2-}. Prin reacții de schimb au fost obținuți și molibdații altor metale. Sub acțiunea cationilor voluminoși poate avea loc distorsionarea tetraedrilor regulați.

Sărurile metalelor alcaline, amoniu, magneziu și taliu (I) sînt solubile în apă, iar cele ale altor metale sînt greu solubile. Prin adăugarea progresivă a acizilor diluați la soluțiile de molibdați, se pot forma prin condensare diferite izopolicombinații ale molibdenului (VI).

Molibdați ai molibdenului (IV) se pot obține în absența aerului, la cald, la tratarea MoO_2 cu hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase; astfel s-au caracterizat $BaMoO_3$ (roșu) și $SrMoO_3$ (negru).

Izo- și heteropolimolibdați. O caracteristică importantă a chimiei molibdenului este formarea unui mare număr de acizi polimolibdenici (VI) precum și a sărurilor acestora.

Poliacizii molibdenului sînt de două tipuri:

— *izopoliacizi* și anionii lor, care conțin numai Mo pe lîngă oxigen și hidrogen;

— *heteropoliacizi* și anionii, care conțin încă unul sau doi alți atomi, afară de Mo, oxigen și hidrogen.

În toți acești anioni există grupa octaedrică MoO_6, astfel că transformarea anionului MoO_4^{2-} în polianioni reclamă o creștere a numărului de coordi-

nație. Pînă acum nu s-a putut da o explicație faptului că în cazul cromului polimerizarea se oprește la dicromați sau cel mult tetracromați, pe cînd la polimolibdați predomină tipul $Mo_7O_{24}^{6-}$. Proprietățile speciilor condensate ca și echilibrele lor în soluție de molibdați au fost studiate prin diferite metode fizico-chimice cum ar fi: crioscopia, spectrofotometria, titrarea termometrică, potențiometrică, conductometrică, măsurători de difuzie și de schimb ionic, ultracentrifugarea, spectre Raman și de difracție cu raze *X*. Nu totdeauna interpretările și concluziile au fost concordante și de aceea pînă la ultimul timp au existat confuzii în acest domeniu.

Structurile determinate (din studii de raze *X*) pentru diferiți izo- și heteropolicompuși au condus la un real progres în interpretarea studiilor soluțiilor de molibdați. Totuși, trebuie ținut seama de faptul că dacă un compus cu o anumită structură cristalizează din soluție, în anumite condiții, aceasta nu înseamnă că acel anion predomină în soluție sau că e singurul existent în soluție. Se cunosc cazuri cînd ionii din soluție și cristalele separate sînt net diferite.

Izopolimolibdați. La acidularea menajată a unei soluții bazice ce conține ionii MoO_4^{2-} și ionii metalelor alcaline sau ioni de amoniu, are loc o condensare treptată a ionilor MoO_4^{2}:

$$MoO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow MoO_3(OH)^-$$

Este probabilă o coordinare a moleculelor de apă, rezultînd $[MoO(OH)_5]^-$. În etapa următoare la $pH = 6$ are loc condensarea, cu apariția unei punți de oxigen:

$$2[MoO(OH)_5]^- \longrightarrow [(HO)_4OMo-O-MoO(OH)_4]^{2-} + H_2O$$

Prima reacție principală este formarea ionului paramolibdenic (care există și în cristale):

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \longrightarrow [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O$$

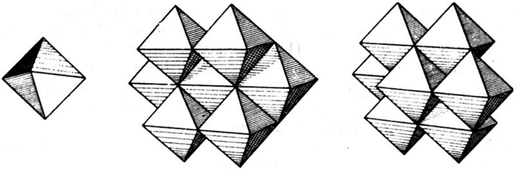
Acest mecanism a fost indicat de *F. C. Cotton* în 1964.

În soluții alcaline cu $pH > 6{,}5$ sînt stabili molibdații simpli, ce conțin ionii MoO_4^{2-}; la $pH = 6{,}5 - 5{,}5$ sînt în echilibru molibdații simpli cu hexa- și heptamolibdații; la $pH = 4-1{,}2$ sînt în echilibru hexamolibdații cu octomolibdații, heptamolibdații cu tetramolibdații și octomolibdații cu tetramolibdații; la $pH = 1{,}25$ sînt stabili dodecamolibdații și la $pH = 1$ este posibil să se formeze compuși ce conțin cationul MoO_2^{2+} (de exemplu în mediu de HCl se formează MoO_2Cl_2) iar la $pH = 0{,}9$ se separă trioxidul de molibden. Ionii izopolimolibdenici pot exista în forme anhidre hidratate sau parțial protonate. Dăm dintre cei mai stabili anioni izopolimolibdenici și care au fost confirmați prin cercetări mai recente:

$$[Mo_6O_{21}]^{6-},\ [HMo_6O_{21}]^{5-},\ [H_3Mo_6O_{21}]^{3-},\ [Mo_7O_{24}]^{6-},\ [H_8Mo_7O_{28}]^{6-},$$

$$[Mo_4O_{13}]^{2-},\ [Mo_8O_{26}]^{4-},\ [H_2Mo_8O_{26}]^{2-},\ [H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-}$$

Clasificarea izopolicombinațiilor de molibden se face după numărul atomilor de molibden din anionul respectiv. Totuși, se mai folosește denumirea de



a b c

Fig. 15.9. Structura polianionilor.
a—structura MoO_6; b—structura anionului $[Mo_7O_{24}]^{6-}$; c—structura anionului $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.

paramolibdat pentru hexa- și heptamolibdați și metamolibdați pentru dodecamolibdați.

Dimolibdații anhidri, ca $Na_2Mo_2O_7$ se pot obține numai în topitură ce conține sistemul de oxizi MoO_3-M_2O, dar nu se găsește numai ionul simplu $Mo_2O_7^{2-}$, ci și alți anioni cu catenă laterală de structură complicată.

Studii de difracție de raze X efectuate asupra anionilor izopolimolibdenici au arătat că Mo se află în centru octaedrului înconjurat de 6 atomi de oxigen. De menționat că în polianionii aceștia octaedrul este deobicei distorsiontat (fig. 15.9 a).

Heteropolimolibdați. La acidularea soluțiilor de molibdați alcalini în prezența altor oxoanioni ca: PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, AsO_4^{3-}, BO_4^{5-} etc. sau alți ioni metalici se pot obține heteropolimolibdați de diferite tipuri (tabelul 15.7).

Tabelul 15.7

Principalele tipuri de heteropolimolibdați

Raportul heteroatom la atomi de Mo	Principalii heteroatomi	Formulele anionilor
1: 12	*Seria A*: P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), Sn(IV)? Ti(IV), Zr(IV)	$[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
	Seria B: Ce(IV), Th(IV), Sn(IV)?	$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$
1: 11	P(V), As(V), Ge(IV)	$[X^{n+}Mo_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$
1: 10	P(V), As(V), Pt(IV)	$[X^{n+}Mo_{10}O_x]^{(2x-60-n)-}$
1: 9	Mn(IV), Ni(IV)	$[X^{n+}Mo_9O_{32}]^{(10-n)-}$
1: 6	Te(VI), I(VII), Ce(III), Al(III), Cr(III), Fe(III), Rh(III)	$[X^{n+}Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$
2: 18	P(V), As(V)	$[X_2^{n+}Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$
2: 17	P(V), As(V)	$[X_2^{n+}Mo_{17}O_x]^{(2x-102-2n)-}$
1m: 6m	Ni(II) Co(II), Mn(II), Cu(II), Se(IV), P(III), As(III), P(V)	$[X^{n+}Mo_6O_x]_m^{n(2x-36-n)-}$

În nomenclatura heteromolibdaților se folosesc indicațiile IUPAC, cînd se indică raportul dintre grupele coordinate și heteroatom generator de complex, urmată de numirea grupelor coordinate și de numele anionului simplu generator de complex în treapta de valență corespunzătoare; de exemplu,

$Na_3[PMo_{12}O_{40}]$ — 12-molibdo-fosfat de sodiu; dodecamolibdofosfat de sodiu; $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ — acidul 12-molibdo-fosforic sau acidul dodecamolibdofosforic; $Na_8[CeMo_{12}O_{42}]$ 12-molibdocerat (IV) de sodiu; dodecamolibdocerat (IV) de sodiu. Cei mai frecvenţi sînt 6-heteropolimolibdaţi şi 12-heteropolimolibdaţi ce conţin anioni complecşi cu molibden, oxigen şi mai puţin sub formă de acizi. Sărurile şi acizii liberi sînt extrem de solubile în apă şi în diferiţi solvenţi organici ca: eteri, alcooli şi cetone. La cristalizare din apă, heteropolimolibdaţii şi acizii se obţin cu un conţinut ridicat în apă. La fel cu izopoliacizii sînt descompuşi de baze puternice:

$$34OH^- + [P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-} \longrightarrow 18MoO_4^{2-} + 2HPO_4^{2-} + 16H_2O$$

În contrast cu izopoliacizii, mulţi heteropoliacizi sînt stabili în soluţii puternic acide fără depolimerizare, ei înşişi fiind acizi puternici. Heteromolibdaţii cationilor mici, incluzînd unele metale grele, sînt solubile în apă dar cei cu cationi voluminoşi sînt greu solubili. De exemplu, sărurile de Cs^+, Pb^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+, K^+, Rb^+ sînt greu solubile; de asemenea sărurile de R_4N^+, R_4P^+, $[(\pi-C_5H_5)_2Fe]^+$, cît şi de alcaloizi sînt greu solubile, conducînd la metode de determinare cantitativă a elementelor componente.

În vederea stabilirii structurii şi a modului de discociere a heteromolibdaţilor se folosesc diverse metode fizico-chimice (conductometrică, potenţiometrică, polarografică, cromatografică, roentgenografică, schimb izotopic).

O proprietate caracteristică este disocierea unui număr mare de protoni cu o constantă de disociere aproape identică. 12-Heteromolibdaţii au potenţialul redox apropiat de cel al acidului cromic, oxidează Fe(II), sulfiţii, hidrochinona etc. Formele reduse sînt colorate în albastru, menţinînd raportul dintre atomul central şi grupele coordinate şi se pot reoxida la formele iniţiale cu diferiţi oxidanţi ca $KMnO_4$, H_2O_2 etc.

Structura 12-heteromolibdaţilor tip A, $[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ poate fi reprezentată printr-un tetraedru în jurul heteroatomului central, înconjurat de 12 octaedri (4 grupe de cîte 3) MoO_6. Fiecare vîrf alte tetraedrului aparţine la trei octaedri (fiecare avînd un oxigen comun cu vecinii săi, (fig. 15.10).

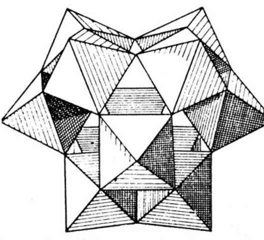


Fig. 15.10. Structura 12-heteromolibdatului tip *A*, $[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$

Structura 12-heteroacizilor de tip B, $[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$ cît şi a anionului 9-heteromolibdaţilor $[X^4Mo_9O_{32}]^{6-}$ de asemenea conţin octaedri MoO_6, dar nu sînt bine precizate (fig. 15.11).

Compuşii tip 6-heteromolibdaţilor $[X^{n+}Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$ au o structură inelară, şase octaedri MoO_6 sînt uniţi prin muchiile lor, formînd un inel hexagonal, în centrul căruia este un aranjament ce conţine 6 atomi de molibden în jurul heteroatomului (fig. 15.12).

Peroxocompuşi. Molibdenul (VI) formează în prezenţă de H_2O_2, în anumite condiţii de *p*H şi temperatură, *trei tipuri de*

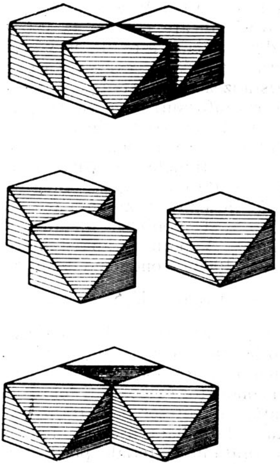
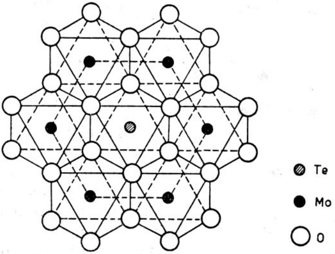


Fig. 15.11. Structura 9-heterobolibdatului $[X^{n+}Mo_9O_{32}]^{(10-n)-}$.

Fig. 15.12. Structura ionului $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$.



peroxomolibdați ce conțin ionii: $[MoO_3(O_2)]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)_2]^{2-}$ și $[Mo(O_2)_4]^{2-}$. Astfel prin adăugare de H_2O_2 la soluțiile incolore ale molibdaților rezultă diperoxomolibdați stabili galbeni-portocalii în mediu acid și tetraperoxomolibdați instabili, roșii închis în mediu alcalin.

Acidul monoperoxomolibdenic $H_2[MoO_3(O_2)]\cdot 3/2H_2O$ rezultă prin concentrarea menajată a soluției provenită din reacția de schimb între $BaMoO_5$ și H_2SO_4 sau oxidul de Mo (V) hidratat cu apă oxigenată,

$$MoO_3\cdot 2H_2O + H_2O_2 \longrightarrow H_2[MoO_3(O_2)] + H_2O + 8{,}08 \text{ kcal}$$

prezentîndu-se sub forma unei pulberi galbene, greu solubilă în eter. În funcție de concentrația apei oxigenate se obțin acizii diperoxo- și respectiv tetraperoxomolibdenic, ultimul $H_2[Mo(O_2)_4]$ roșu, explodează cînd este perfect uscat.

15.2.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Se cunosc o serie de compuși ce conțin legătura Mo—S dintre care sulfurile Mo_2S_3, MoS_4, Mo_2S_5, MoS_3 și MoS_2 (ultimele fiind mai importante) precum și tio- și oxotiomolibdații ce conțin anionii MoS_4^{2-}, $MoS_2O_2^{2-}$ și $MoSO_3^{2-}$.

Molibdenita sau disulfura de molibden, MoS_2, pe lîngă modificația naturală, se obține sintetic prin mai multe metode și anume: combinarea directă a elementelor, prin încălzirea MoO_3 în atmosferă de H_2S, sau prin topirea

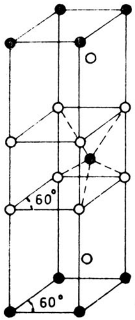


Fig. 15.13. Structura MoS_2.

MoO_3 cu un amestec de sulf și K_2CO_3. MoS_2 este sulfura cea mai stabilă la temperaturi ridicate, căldura sa de formare determinată direct din elemente este de 56,3 kcal. mol^{-1}. Se prezintă sub formă de cristale negre cu aspect metalic, diamagnetice, cristalizează în sistemul hexagonal, stratificată (asemănător grafitului) clivează perpendicular pe axa principală în lame foarte fine. Fiecare atom de molibden este plasat în centru a 6 atomi de sulf dispuși în colțurile unei prisme triunghiulare (fig. 15.13). Încălzită la 400°C trece într-o altă fază $MoS_{2,5}$, omogenă, dar fără structură cristalină. Încălzită în absența aerului, MoS_2 se descompune în Mo_2S_3 și molibden metalic, în prezența aerului trece în MoO_3. Vaporii de apă și hidrogenul reacționează cu MoS_2 la 1000°C conducînd la Mo_2S_3:

$$2MoS_2 + H_2 \longrightarrow Mo_2S_3 + H_2S$$

Disulfura de molibden prezintă o serie de proprietăți specifice (electrice și fotoelectrice) cum și proprietatea de a emite electroni. La temperatura obișnuită și la temperaturi joase este un semiconductor ce poate fi folosit ca detector de înaltă frecvență, ca redresor și ca tranzistor. De asemenea este folosită ca lubrefiant uscat și în amestecuri cu uleiuri sau încorporată în materiale plastice, în cauciuc etc. Lubrefianții cu MoS_2 pe bază de silicon se recomandă pentru temperaturi înalte pînă la 400°C.

MoS_2 poate să ducă la supraconductori (prin intercalarea de metale alcaline) de tipul A_pMoS_2 unde A = metal alcalin; iar $p \simeq 0,5$. Se cunosc și compuși de tipul $CrMo_2S_4$, $FeMo_2S_4$ izostructurali cu $CoMo_2S_4$.

O combinație mai bogată în sulf este MoS_3 ce se obține prin trecerea unui curent de H_2S asupra soluțiilor acide ale molibdaților alcalini la cald, prin descompunerea tiomolibdaților alcalini sau a unor tiomolibdați de *o n i u* puțin stabili. De asemenea se poate prepara direct din elemente obținîndu-se o pulbere brună-neagră, amorfă. Este greu solubilă în apă, se dizolvă în hidroxizi, sulfuri sau polisulfuri alcaline cu formare de tio sau tioxomolibdați.

Descompunerea termică a MoS_3 este ireversibilă, conducînd la MoS_2 și $Mo_{1-x}S_2$ unde x descrește cu creșterea temperaturii.

La cald hidrogenul reduce MoS_3 la molibden metalic, căldura de formare, calculată pentru MoS_3 este de 61,48 $Kcal.mol^{-1}$.

Tiomolibdați și oxotiomolibdați. Tiomolibdații metalelor alcaline și de amoniu se prepară prin dizolvarea MoS_3 în sulfurile sau polisulfurile respective și prin topirea MoO_3 cu un amestec de carbonat alcalin, sulf și cărbune (această ultimă metodă se aplică și în cazul metalelor alcalino-pămîntoase). Tiomolibdații sînt de tipul general M_2MoS_4, conțin anionul tetraedric MoS_4^{2-} (izostructural cu SO_4^{2-}) stabil în soluție apoasă; sărurile metalelor alcaline sînt greu solubile în alcool sau eter, solubile în apă și se descompun prin acidulare la

$pH = 5-6$, cu separare de MoS_3. Folosind un cationit slab acid s-a pus în evidență, prin titrare potențiometrică, acidul corespunzător H_2MoS_4.

La adăugare de alcool în soluțiile provenite prin acțiunea H_2S sau a sulfurilor metalelor alcaline asupra soluțiilor de molibdați se separă precipitate cristaline galben-aurii ale oxotiomolibdaților cu formulele generale: $M_2MoS_2O_2$, M_2MoSO_3 unde $M = Na^+$, K^+, NH_4^+.

În sistemul Mo-Se literatura indică următoarele *seleniuri binare:* $MoSe_3$, Mo_2Se_5, Mo_2Se, $MoSe_2$ și Mo_3Se_4.

Triseleniura de molibden $MoSe_3$ precipită prin saturarea cu H_2Se a unei soluții acidulate de molibdat de amoniu sau acidulînd o soluție de selenomolibdat. Se prezintă ca o pulbere brună neagră solubilă în hidroxid de amoniu, ca și în soluții calde de hidroxizi alcalini, formîndu-se soluții roșu-portocaliu ce conțin ionul $[MoSe_4]^{2-}$ stabil în soluție apoasă.

Diseleniura, $MoSe_2$ se poate obține prin reducerea cu hidrogen a $MoSe_3$ sau tratarea cu H_2 a unui amestec de seleniu și oxid hidratat de Mo (VI), $MoO_3 \cdot H_2O$.

Diseleniura, $MoSe_2$ cristalizează în două forme fie $MoSe_2$, hexagonală, fie romboedrică, obținută la presiuni înalte.

Mo_2Se_3 s-a putut obține la topirea într-un creuzet închis a unui amestec de seleniu, MoO_2 și Na_2CO_3 între 800—1000°C sub forma unei pulberi cenușii.

De curînd s-a semnalat o fază de compoziție Mo_3Se_4 metalică, romboedrică. Structura sa conține octaedri Mo_6 înconjurat de 8 atomi de seleniu într-un cub distorsionat, așa că coordinarea Mo este de piramidă pătrată. Faza Mo_3Se_4 devine supraconductor la 5,8 K. În prezența unor metale grele s-au pus în evidență fazele triclinice de tipul $M_pMo_3Se_4$(M = Fe, Co, Ni) iar $0,3 < p < 1$.

Telururile de molibden au fost menționate pentru prima oară în lucrările lui *Morette* (1942) la încălzirea în tub închis a unui amestec de molibden și telur. După eliminarea excesului de molibden sub 815°C, s-au putut separa doi produși $MoTe_2$ și Mo_2Te_3, primul stabil la temperaturi ridicate, celălalt în intervalul de temperatură de 815—960°C.

Ditelurura de molibden este un produs inert, inatacabil de apă și acizi neoxidanți, solubil în HNO_3. De curînd studiindu-se sistemul Mo-Te s-a constatat că această telurură prezintă o fază omogenă cuprinsă între $MoTe_2$ și $Mo_{1,05}Te_2$. La temperatura camerii structura sa este hexagonală de tip MoS_2, dar la 1120 K trece în forma monoclinică. La presiuni mari s-a stabilit și o modificație octaedrică cu proprietăți semiconductoare.

Se menționează și faza Mo_3Te metalică care devine supraconductor la 5,8 K

15.2.5.4. **COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL**

Azotul molecular nu se combină direct cu molibdenul, de aceea singura metodă prin care s-a pus în evidență existența unor azoturi ale molibdenului a fost aceea de a acționa $NH_3(g)$ asupra pulberii fin divizate de Mo, peste

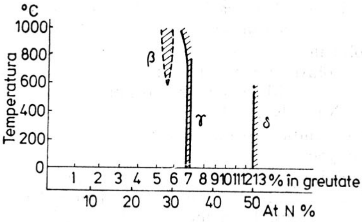


Fig. 15.14. Diagrame Mo-N.

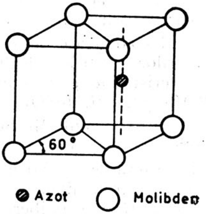


Fig. 15.15. Structura MoN.

800°C. Această metodă a permis lui *Hägg* să pună în evidență trei azoturi metalice ce apar în diagrama Mo-N (fig. 15.14).

Faza β stabilă peste 600°C, conține pînă la 28% azot, atomii de molibden formează o rețea cubică cu fețe centrate. Poziția atomilor de azot nu e bine cunoscută. Faza γ posedă un domeniu de omogenitate pînă la 33% azot, corespunzînd la compoziția Mo_2N; formează rețea cubică cu fețe centrate, atomii de azot fiind plasați în interstițiile octaedrice. Faza δ conține 50% azot și corespunde la MoN. Această fază se obține pură prin încălzirea molibdenului la 800°C în curent de NH_3 și răcire lentă. Spectrul de difracție arată că prezintă o rețea simplă hexagonală, atomii de azot se găsesc în centrul prismelor triunghiulare formate din 6 atomi de molibden și fiecare atom de molibden este înconjurat de 6 atomi de azot (fig. 15.15).

Azoturile de molibden Mo_2N și MoN sînt dure, conductoare de curent electric; căldura de formare a Mo_2N este $\Delta H_{298°} = -16{,}6$ kcal; Mo_2N devine supraconductor la 5 K și MoN la 12 K.

Am văzut că în general molibdenul nu absoarbe azot, totuși cantități de ordinul miimilor de procente fac ca metalul să devină casant, fapt observat în cazul firelor de molibden tratate cu azot la temperaturi înalte. Azotul dizolvat în molibden poate fi îndepărtat prin încălzirea metalului în vid (0,001 mm col. Hg) la 1760°C, timp ce variază liniar cu diametrul firului.

Literatura din ultimul timp menționează și o serie de azoturi ternare ce conțin molibden, de tipul Mo_3M_2N (M = Zn, Ga) cu proprietăți electrice deosebit de interesante.

În sistemul Mo—P se indică formarea a patru fosfuri: Mo_3P, MoP, MoP_2 și Mo_4P_3.

Fosfura Mo_3P se obține prin electroliza topiturii hexametafosfatului de sodiu cu MoO_3 și NaCl în creuzet de cărbune; pulberea cenușie nu arde prin încălzire în aer și nu e atacată de NaOH sau de HCl. Cristalizează într-o rețea tip Fe_3P. Prezintă proprietăți de supraconductor la 7 K.

Monofosfura de molibden, MoP, rezultă prin încălzirea unui amestec de acid trimetafosforic și MoO_3, separîndu-se ca o pulbere neagră ce cristalizează în rețea tip NbAs. Se descompune prin încălzire în aer și nu reacționează cu HCl sau NaOH.

Difosfura MoP_2 se obține prin încălzirea la 550°C, în tub închis, a unui amestec de molibden și fosfor roșu în raport molar 1:2,2. Pulberea neagră obținută este greu solubilă în HCl sau H_2O_2 în mediu amoniacal, se dizolvă în HNO_3. Determinările roentgenografice indică o rețea specială tip MoP_2 (fig. 15.16). Difosfura de molibden este un conductor metalic apreciabil.

În sistemul Mo—P s-a pus în evidență faza nestoechiometrică $Mo_{\sim 1,7}P$, cît și combinația Mo_4P_3 cu o structură specială (fig. 15.17).

Molibdenul formează următoarele arseniuri: Mo_5As_4, MoAs, Mo_2As_3 și $MoAs_2$. Printre formele intermediare semnalate de Nowotny în sistemul Mo—As apare Mo_4As_5, contestată de alți autori. În acest sistem s-a menționat faza intermediară $Mo_{0,4}As_2$, prea bogată în arsen după aprecierile altor autori. Punctul de topire prea ridicat al molibdenului impune ca metodă de sinteză difuzia în fază solidă, în rapoarte stoechiometrice, la 600°C. Toate arseniurile de molibden semnalate, prezintă culoare cenușie cu luciu metalic, stabile în aer, rezistente la atacul cu acizi și foarte refractare; prezintă următoarele structuri: Mo_5As_4 tetragonală cu rețea tip Ti_5Te_4, MoAs — ortorombică cu rețea tip MnP, Mo_2As — monoclinic — rețea de tip nou neconfirmată, $MoAs_2$ — monoclinic cu rețea tip $NbAs_2$. Arseniurile molibdenului au caracter metalic și nu proprietăți semiconductoare.

Fig. 15.16. Structura MoP_2.

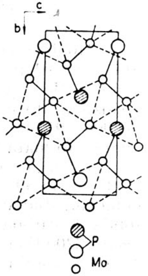
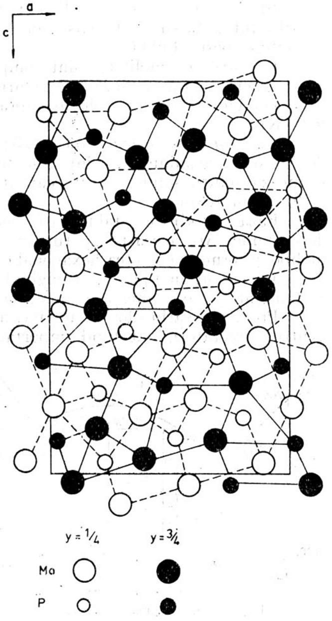


Fig. 15.17. Structura Mo_4P_3.



15.2.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL, SILICIUL

Molibdenul se carburează ușor, de aceea metalul obținut prin reducerea MoO_3 cu cărbune sau un compus carbonatat, conține carburi. Carburile molibdenului, Mo_2C și MoC se cunosc de pe timpul lui *Moissan*, fiind obținute prin încălzirea Mo cu cărbune sau reducerea MoO_3 cu cărbune la temperatura de 900—950°C. De asemenea s-au putut obține prin electroliza în topitură (800°C) formată din MoO_3, borax, fluorură de litiu și carbonat de sodiu.

Diagrama de echilibru a sistemului Mo—C a fost studiată pînă la un conținut de 80 at C%, prin metoda analizei cu raze X și metalografică; în domeniul studiat s-au identificat trei faze: *faza* α între 1500—2000°C, o soluție solidă de carbon în molibden cu un conținut de 0,09%C, *faza* β în intervalul 1400—2200°C cu structură hexagonală compactă ce corespunde compusului Mo_2C ce conține 5,88 % C și faza γ cu conținut de 11% C ce corespunde compusului MoC, stabilă la temperaturi ridicate (fig. 15.18).

Faza β cu *faza* α formează un eutectic cu 12,5 at C % la 2200°C.

Studiul structural a confirmat existența carburilor Mo_2C și MoC și a stabilit totodată că Mo_2C există în două modificații α-Mo_2C pînă la 1400°C și β-Mo_2C peste 1400°C.

Carburile de molibden sînt compuși de inserție: pulberi opace, cenușii cu strălucire metalică, dure (microdurități între 1479—1950 kg/mm²), refractare, conductori electrici, devin supraconductori (la temperaturi între 2,8—9,26 K).

Carbura de molibden, Mo_2C, rezistă la cald la acțiunea HCl și a soluțiilor de hidroxizi alcalini, dar sînt atacate de acizii oxidanți. Această carbură formează soluții solide cu alte carburi dure (TiC) formînd sisteme ternare utilizate în tehnică.

Faza γ(MoC) este stabilă la temperaturi ridicate în prezența unui exces de cărbune. Are aceeași structură cu carbura de wolfram (WC), atomii de molibden formează o rețea hexagonal compactă fiecare atom de carbon găsindu-se în centrul unei prisme triunghiulare formate de 6 atomi de Mo. Această carbură are aceeași inerție chimică cu Mo_2C.

Problema carburilor de molibden, continuă să constituie o preocupare pentru cercetători, dat fiind importanța deosebită pe care o joacă aceste carburi în clasa oțelurilor cu molibden. *Nowotny* a studiat de curînd o serie de sisteme ternare pe baza solubilității MoC în carburile metalelor din grupa IV și V-B, formînd soluții solide cu miscibilitate diferită.

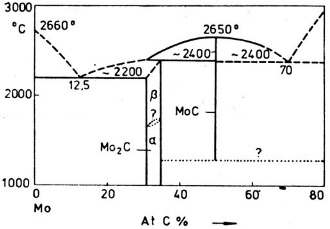


Fig. 15.18. Diagrama Mo-C.

Siliciul formează cu molibdenul o serie de compuși cu proprietăți refractare, care prezintă interes tehnic datorită rezistenței lor la oxidare.

Siliciurile de molibden se pot obține prin sinterizare direct din ele-

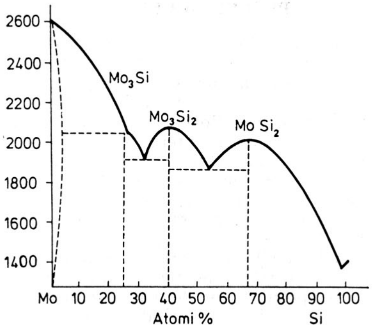


Fig. 15.19. Diagrama Mo—Si.

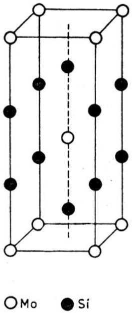


Fig. 15.20. Structura $MoSi_2$.

mente, reducerea oxidului de molibden (VI) cu siliciu, încălzirea molibdenului metalic la 1100—1800°C în atmosferă de $SiCl_4$ și hidrogen, formîndu-se diferite tipuri de siliciuri: Mo_3Si, Mo_5Si_3, Mo_3Si_2, $MoSi_2$.

Kieffer și colaboratori au studiat diagrama sistemului Mo-Si confirmînd existența unora din siliciuri peste temperatura de 1600°C, pe baza spectrelor de raze X (fig. 15.19).

Siliciura Mo_3Si este izomorfă cu Cr_3Si și V_3Si și prezintă structura tip β-wolfram de simetrie cubică; se aseamănă cu un aliaj; atomii de siliciu ocupă colțurile cubului și centrul, pe fiecare celulă există 6 atomi de molibden și 2 atomi de siliciu. Această siliciură e bun conductor și devine supraconductor la 1,30 K.

Disiliciura, $MoSi_2$, se prezintă sub formă de cristale tetragonale cenușii, rezistente la acțiunea unor metale topite (Na, Bi, Sn, Ga) (15.20).

Este foarte rezistentă la încălzirea în aer pînă la 1500°C. Nu este atacată de acizi minerali, de soluții alcaline, este atacată de un amestec de $HF + HNO_3$, clor, fluor, dar rezistă la un amestec de brom și hidrogen.

Nowotny și *Kieffer* au studiat soluțiile solide ale $MoSi_2$ cu disiliciurile de crom sau titan, realizînd sisteme ternare cu rezistivitate mai ridicată, care crește odată cu creșterea temperaturii.

În unele faze ale lui Nowotny s-a pus în evidență și siliciura de tipul Mo_5Si_3, tetragonală ce cristalizează în tipul de structură W_5Si_3.

Siliciurile de molibden pot fi prelucrate prin sinterizare sau turnare și servesc la proiectilele teleghidate, la elementele de încălzire electrică, la electrozii de aprindere etc.

15.2.5.6. COMPUȘI CU BORUL

Borurile molibdenului sînt compuși duri și greu fuzibili, care prezintă deasemenea inerție chimică ca și carburile și siliciurile. Metodele de preparare conduc rareori la boruri unice, dar formează faze bine definite. În baza studiilor de difracție cu raze X s-au identificat și stabilit domeniile de existență a cinci boruri: Mo_2B, Mo_3B_2, MoB, MoB_2, Mo_2B_5 (fig. 15.21).

Borurile de molibden se pot prepara prin sinterizare direct din elemente, prin reducerea trioxidului de molibden și a oxidului de bor cu (Al, Si, Mg, Ca) cu cărbune sau carbură de bor, prin descompunerea termică a unui amestec de BCl_3 și $MoCl_5$ în atmosferă de hidrogen sau prin electroliza unei topituri formată din MoO_3, MBO_2 și fluoruri alcaline sau alcalino-pămîntoase, în creuzet de grafit, la 900—1100°C.

Pe scară industrială borurile stabile se prepară prin încălzirea elementelor la 1500—1600°C în hidrogen; borurile sînt mult mai stabile decît carburile. Borurile molibdenului se prezintă sub formă de pulberi cristaline cenușii, cu densități în jur de 8,5 $g \cdot cm^{-3}$, microdurități cuprinse între 1500—2500 kg/mm^2, cea mai scăzută valoare o prezintă MoB_2; temperatura de topire în jur de 2300°C, rezistivitatea între 30—50μohm · cm. (Rezistivitatea pentru Mo_2B_5 crește cu temperatura, iar la 1600°C se produce o variație bruscă, legată de transformarea Mo_2B_5 în MoB_2); călduri de formare puțin diferențiate ($\Delta H^\circ_{298} \cong 20$ $Kcal \cdot mol^{-1}$) afară de Mo_2B_5 unde $\Delta H^\circ_{298} = 50$ $Kcal \cdot mol^{-1}$ (tabelul 15.8).

Tabelul 15.8

Boruri ale molibdenului

Tipul	Formula	Tipul de structură	Sistemul	Distanța $B-B$(Å)
Atomi de bor izolați	Mo_2B	$CuAl_2$	patratic	2,21
Lanțuri simple de bor	MoB	β—MoB	ortorombic	2,86
		α—MoB	tetragonale	
Straturi de bor planare și hexagonale pliate	Mo_2B_5	ε—Mo_2B_5	romboedric	1,82
Schelete de atomi de bor	MoB_4	MnB_4	tetragonal	1,90
Rețea de atomi de bor	MoB_2	AlB_2	hexagonal	1,76

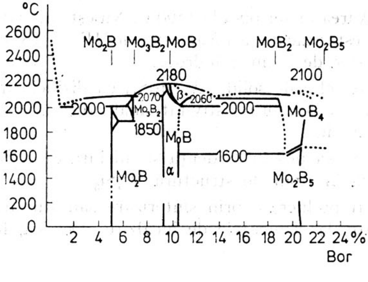


Fig. 15.21. Diagrama Mo—B.

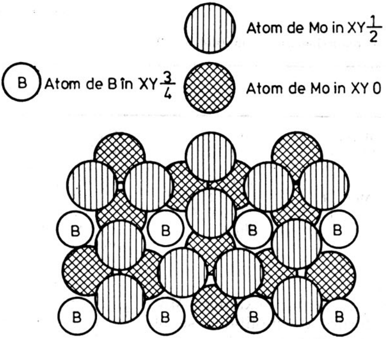


Fig. 15.22. Structura Mo_2B.

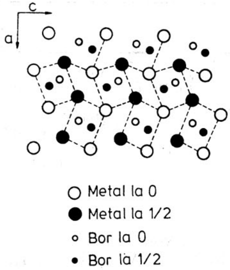


Fig. 15.23. Structura tip MoB.

Diborura de molibden, MoB_2 devine supraconductor la temperatura de 4,4 K. Din punct de vedere structural, în tabelul 15.8 se indică tipurile de boruri și distanțele interatomice (fig. 15.22, fig. 15.23 și fig. 15.24).

Borurile binare ale molibdenului pot forma cu borurile izomorfe ale altor metale serii continui de soluții solide sau serii discontinui. Astfel Mo_2B formează serii continui cu borurile M_2B (M = Cr, W, Ti, Ta), MoB cu borurile de tip MB (M = Cr, W, Ti, Nb, Ta) și MoB_2 cu MB_2 (M = Cr, W, V, Nb, Ta). Prin interacția borurilor de molibden cu boruri de fier, cobalt, și nichel se formează sisteme ternare cu formula generală Mo_2MB_2 (M = Cr, Fe, Ni) ce conțin perechi de atomi de bor, cu structura tip U_3Bi_2, distanța B-B fiind de 1,73 Å.

15.2.5.7. **HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI**

Molibdenul în diferite trepte de valență, formează halogenuri, pseudohalogenuri cît și oxohalogenuri. Astfel, dacă în treapta de valență șase formează numai hexafluorura de molibden, în treptele de valență inferioare (II)—(V) formează halogenuri cu toți halogenii: (fig. 15.25) și (tabelul 15.9).

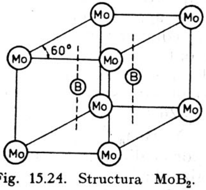


Fig. 15.24. Structura MoB_2.

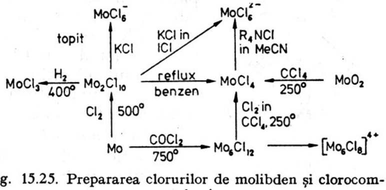


Fig. 15.25. Prepararea clorurilor de molibden și clorocomplecși.

Tabelul 15.9

Halogenurile și oxohalogenurile molibdenului

(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
$(MoX_2)_6$ $(X = Cl, Br, I)$ $[Mo_6X_8]^{4+}$ $X = Cl, Br$	MoX_3 $(X = F, Cl, Br)$ $MoOX$ $(X = F, Cl, Br)$ $[MoX_6]^{3-}$ $(X = F, Cl)$	MoX_4 $(X = Cl, Br)$ $[MoX_6]^{2-}$ $(X = F, Cl)$	$(MoF_5)_4$ $(MoCl_5)_2$ $MoOX_3$ $(X = F, Cl, Br)$ $[MoOX_5]^{2-}$ $MoSCl_3$	MoF_6 MoO_2X_2 $(X = F, Cl, Br)$ $MoOX_4$ $(X = F, Cl)$ $MoSX_4$ $(X = Cl, Br)$ $[MoO_2F_4]^{2-}$ $[MoO_3F_3]^{3-}$

Halogenurile Mo (II) apar sub formă hexameră Mo_6X_{12} și conțin ionul $[Mo_6X_8]^{4+}$ (X = Cl, Br, I). Diclorura de molibden se obține prin acțiunea fosgenului asupra pulberii de molibden încălzită la 750°C, prin încălzirea vaporilor de $MoCl_3$ în atmosferă de CO_2, precum și reducerea $MoCl_5$ cu molibden metalic, la 350°C. Separarea Mo_6Cl_{12} de celelalte halogenuri ale molibdenului în stări de valență superioară se bazează pe diferența de volatilitate, totdeauna în rezidiul nevolatil identificîndu-se hexamerul diclorurii de molibden. Se prezintă ca o pulbere amorfă galbenă, stabilă în aer, greu fuzibilă, greu solubilă în apă, toluen, acid acetic, solubilă în alcool, eter, acizi halogenați sau în hidroxizi alcalini. La tratarea compusului anhidru $[Mo_6Cl_8]Cl_4$ cu soluții apoase de hidroxizi alcalini, sau prin adăugare de alcool sau alți solvenți s-au separat la $pH = 7-9$ următorii compuși: $(H_3O)_2[Mo_6Cl_{14}]\cdot 6H_2O$; $M_2[Mo_6Cl_{14}]$, $[Mo_6Cl_8]X_4\cdot 6H_2O$, $M^I_2(Mo_6Cl_8(OH)_6]$, $[(Mo_6Cl_8)(OH)_4(H_2O)_2]\cdot$ $\cdot 12H_2O$ precum și $[(Mo_6Cl_8)L_6](ClO_4)_4$ unde $L = Me_2SO$, Me_2NCHO.

De asemenea s-au mai separat compuși de substituție și de adiție (clusteri). Astfel, s-au preparat compușii de tipul $(Mo_6Cl_8)Cl_4\cdot 2L$ [L = Py, MeCN, $N(CH_3)_3$] în care metalul cuprinde 4 atomi de clor terminali și cele 2 molecule de ligand sînt coordinate la metal. Ulterior s-au preparat și compușii $[(Mo_6Cl_8)Cl_2(dth)_2]Cl_2$ și $[(Mo_6Cl_8)Cl_4(dth)_2]$ unde dth = 2,5 ditiohexan cît și $Na_2[(Mo_6Cl_8)(OR_6)]$ și halogenurile mixte de forma $(Mo_6X_8)Y_4$ (X/Y = Cl, Br).

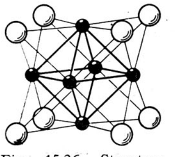


Fig. 15.26. Structura grupului $[MoO_6Cl_8]^{4+}$ din $[Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_2]\cdot$ $\cdot 12H_2O$.

Din soluțiile apoase proaspete de Mo_6Cl_{12} numai patru ioni de clor pot fi precipitați cu Ag^+. Grupul $[Mo_6Cl_8)^{4+}$ este instabil față de agenți nucleofili ca OH^-, CN^-, S^{2-} și nu e un agent reducător în mod obișnuit. În ionul $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ cei opt atomi de clor sînt plasați în colțurile unui cub și cei șase atomi de molibden ocupă poziții ușor deplasate spre exteriorul centrelor fețelor cubului (fig. 15.26).

Dibromura de molibden, $(MoBr_2)_6$ se obține sub forma unei pulberi amorfe portocalii prin acțiunea Br_2 asupra molibdenului, încălzit la 700°C, în atmosferă de N_2 sau disocierea termică a $MoBr_3$. Datorită

comportării similare cu clorura de Mo (II) se consideră că are aceeași structură $[Mo_6Br_8]Br_4 \cdot 2H_2O$. De exemplu, s-a pus în evidență în mediu de hidroxizi alcalini compușii solubili $M_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$ unde $M = Na^+, K^+$, iar în prezență de Br_2 compusul $K_2[(Mo_6Br_8)Br_6]$.

În reacția dintre pulbere de Mo și iod la cald, precum și în reducerea $MoCl_5$ cu HI gazos la 250°C s-a obținut hexamerul diiodurii de Mo, $[Mo_6I_8]I_4$ sub forma unei pulberi amorfe brun-roșcată. Compusul este greu solubil în apă și alcool, se oxidează peste 250°C, este redusă la cald în hidrogen și se descompune sub acțiunea vaporilor de apă sau în hidroxizi ai metalelor alcaline.

Literatura din ultimii ani semnalează formarea unei difluoruri de Mo, folosind o tehnică nouă, reacția de ardere violentă a Mo în prezența fluorurilor unor nemetale (CF_4, PF_5 sau SF_6) separîndu-se alături de mono- și trifluorura de molibden.

Halogenurile Mo (III) — sînt de tipul MoX_3 unde X = F, Cl, Br. Toate au caracter reducător, descompunînd apa, la cald, cu eliminare de H_2 și separare de MoO_3.

Fluorura de Mo (III) se obține prin acțiunea HF anh. asupra $MoBr_3$ la 600°C. Se prezintă ca o substanță solidă de culoare roz, stabilă la temperatura obișnuită. Structura sa este izomorfă cu aceea a ReO_3.

Clorura de Mo (III) se formează fie prin reacția de schimb între $MoBr_3$ și HCl, fie prin reacții de reducere a halogenurilor Mo în trepte superioare de valență (reducerea cu H_2 sau cu Mo metalic a vaporilor de $MoCl_5$ la 250°C) sau descompunerea termică a $MoCl_4$; reducerea electrolitică a MoO_3, în mediu de HCl, duce la soluții

$$2MoCl_4 \rightleftharpoons MoCl_3 + MoCl_5$$

roșii ce conțin $MoCl_3 \cdot 3H_2O$. *Triclorura de* Mo (III) se prezintă sub formă de cristale roșii, greu solubilă în apă, alcool și eter, solubilă în HCl și H_2SO_4. Prezintă proprietăți paramagnetice, se descompune termic în atmosferă inertă de CO_2 după ecuația:

$$2MoCl_3 \longrightarrow 1/6[Mo_6Cl_8]Cl_4 + MoCl_4$$

În aer, la temperatura obișnuită, trece în oxoclorura MoOCl; pe cînd în medii puternic oxidante trece în trioxid de molibden (VI).

Bromura de Mo (III) se obține fie prin acțiunea HBr asupra $MoCl_5$ la 450—525°C, fie direct prin trecerea unui curent de vapori de brom diluați cu N_2 asupra pulberii de molibden, la 500°C. Se prezintă sub formă de cristale aciculare verzi, greu solubile în apă sau acizi, se disociază termic în vid în $(MoBr_2)_6$ și Br_2, se dizolvă în NH_4OH sau *Py*, cu separare de $Mo(OH)_3$.

Oxohalogenurile de Mo (III) de tipul $MoOX \cdot 4H_2O$ sau $[MoOX(H_2O)_4]$, (X = F, Cl, Br) se formează la electroliza unui molibdat alcalin în mediu de acid halogenat (HCl, HBr) și se separă prin adăugare de acetonă. În cazul $MoOF \cdot 4H_2O$ se obține prin reacția de schimb între clorura seriei și fluorură de amoniu. Toți acești compuși se prezintă sub formă de pulberi galben pînă la verde, sensibile la acțiunea aerului, buni reducători față de compuși de Cu (II), Hg (II), Fe (III), Ag (I).

Molibdenul (III) formează și o serie de halogenuri și pseudohalogenuri complexe ce conțin anionii $[MoX_6]^{3-}$ sau $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$. La reducerea electrolitică prelungită a soluției de MoO_3 în mediu de HCl conc. formează soluții intens colorate în verde de Mo (III) la care prin adăugare de halogenuri alcaline precipită hexacloromolibdați sau pentacloroacvamolibdați $M_3[MoCl_6]$ sau $M_2[MoCl_5(H_2O)]$. Aceste săruri sînt roșii, stabile în aer uscat, dar hidrolizează repede și se oxidează în prezența apei, fiind puternici reducători. K_3MoCl_6 reacționează cu KHF_2 în topitură formîndu-se produsul brun K_3MoF_6. Studii recente de raze X pe monocristal, arată existența octaedrului regulat $[MoF_6]^{3-}$, iar studii RPE dau informații cu privire la interacția Mo-F în grupul $[MoF_6]^{3-}$. Însă prin reducerea electrolitică a MoO_3 în prezență de KF s-a semnalat existența unui produs cristalin violet de tipul $K[MoF_4] \cdot H_2O$.

Prin acțiunea KCN asupra $K_3[MoCl_6]$, în absența oxigenului se separă un compus cristalin negru $K_4[Mo(CN)_7H_2O]$ cu $\mu = 1{,}75$ MB; cu soluții de tiocianați alcalini, chiar în prezența oxigenului se formează săruri de formă generală $M_3[Mo(NCS)_6] \cdot nH_2O$. Ionul $[Mo(NCS)_6]^{3-}$ unde întîlnim legătura Mo-NCS poate fi preparat și direct prin reducerea electrolitică a unei soluții de molibdat de amoniu în prezența unui exces de NH_4SCN.

Halogenurile de Mo (IV), MoX_4 unde $X = Cl$, Br sînt puțin studiate.

Tetraclorura de Mo (IV) se obține prin clorurarea MoO_2 directă cu Cl_2 în CCl_4, descompunerea termică a triclorurii de Mo (III) și reducerea $MoCl_5$ cu tetracloretilenă. Pulberea brună obținută, delicvescentă, este sensibilă la aer, lumină sau la umezeală; se dizolvă în alcool, acizi și se descompune în apă. Se consideră că $MoCl_4$ este izostructural cu $NbCl_4$ și $TaCl_4$. La temperaturi joase modificația α-$MoCl_4$ este diamagnetică, dar la temperaturi ridicate forma (β) este paramagnetică cu un moment magnetic de 2,84 MB. La cald în aer umed trece în MoO_2Cl_2.

Tetrabromura de molibden, $MoBr_4$, rezultă prin acțiunea bromului asupra $MoBr_3$, se prezintă sub formă de ace negre strălucitoare, se topesc la 337°C, se dizolvă în apă și se descompun la încălzire cu eliminare de Br_2 și separare de $MoBr_3$. *Spiridonov* și *Romanov* (1967) examinînd prin spectroscopie de masă atît $MoCl_4$ cît și $MoBr_4$ au arătat că acești compuși sînt monomeri în fază de vapori.

Halogenurile complexe ale Mo (IV) sînt de forma generală M_2MoX_6 ($X = F$, Cl). Hexafluoromolibdații, cristale brune, pot fi obținuți prin reducerea MoF_6 cu un exces de NaI; aceștia sînt mult mai stabili, în ce privește hidroliza, față de speciile respective ale Mo (V).

Pentaclorura de molibden și clorurile metalelor alcaline în mediu de ICl conduc la hexacloromolibdați ce conțin ionul $[MoCl_6)^{2-}$ de culoare verde închis.

Tetraclorura de molibden formează compuși coordinativi de tipul $MoCl_4 \cdot L_2$, cît și compuși cu numărul de coordinație opt, $MoCl_4(OAsPh_3)_4$, diamagnetic, neelectrolit.

Dintre cele mai importante pseudohalogenuri complexe ale Mo (IV) semnalăm—$M_4[Mo(CN)_8]$ și $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4]$. Se obțin prin acțiunea KCN asupra $K_3[MoCl_6]$ sau $K_2[MoOCl_5]$ în mediu apos, ceea ce dovedește că ionul $[Mo(CN)_8]^{4-}$ face parte din speciile cele mai stabile. Se oxidează în prezența Ce (IV) sau MnO_4^- la octocianomolibdatul (V).

Prin acţiunea HCl conc. rezultă cristale galbene ale acidului $H_4[Mo(CN)_8] \cdot 6H_2O$. În reacţia $K_2[MoOCl_5]$ cu cantităţi limitate de KCN se separă: $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4]$ de culoare roşu-violet, care în exces de KCN trece în octocianomolibdatul (V). Spectrul *Raman* al ionului $[Mo(CN)_8]^{4-}$ arată o configuraţie de antiprismă pătratică decît structură de dodecaedru (studii raze X).

Halogenurile de Mo (V). Compuşii Mo(V) se obţin din compuşii Mo(VI) prin reducere electrolitică controlată sau prin reducere cu HI în mediu acid.

La tratarea $Mo(CO)_6$ cu F_2 diluat cu N_2, la $-70°C$ se formează un compus cu compoziţie Mo_2F_9. Natura acestui compus nu e bine cercetată, dar la încălzire la 150°C, rămîne un rezidiu de MoF_4 şi MoF_5 ce se condensează în partea rece a aparaturii.

MoF_5 se mai poate obţine prin acţiunea F_2 diluat asupra Mo încălzit la 400°C sau prin acţiunea MoF_6 asupra $Mo(CO)_6$ conform reacţiei:

$$5MoF_6 + Mo(CO)_6 \xrightarrow{25°} 6MoF_5 + 6CO$$

Se prezintă ca o substanţă cristalină de culoare verde măslinie. Studii de raze X dovedesc că în stare cristalină este tetramer, se topeşte la 77°C.

La clorurarea directă a molibdenului la temperaturi ridicate (700°C) se formează $MoCl_5$, hexaclorura nu există. Deasemenea prin acţiunea unei soluţii de Cl_2 în CCl_4 asupra MoO_3 la 240°C, în tub închis, se formează cristale negre de pentaclorură de Mo (V). $MoCl_5$ este puţin volatilă şi monomeră în stare de vapori. În stare cristalină cei 5 atomi de clor sînt repartizaţi în vîrfurile unei bipiramide triunghiulare, sub formă dimeră formîndu-se punţi de clor, aşa fel ca fiecare molibden să fie hexacoordinat. Structura sa este identică cu a Nb_2Cl_{10}. Mo_2Cl_{10} este paramagnetică, este solubilă în benzen şi solvenţi organici mai polari. Se presupune că în soluţie este monomer sub formă de solvat. Extrage uşor oxigen din solvenţi sau compuşi oxigenaţi conducînd la oxospecii. În cazul Ph_3AsO formează un compus de adiţie de forma $MoCl_5 \cdot Ph_3AsO$ sau $[Ph_3AsO][MoOCl_4]$. Hidrolizează repede în apă sau în aer umed (fig. 15.27).

La cald, H_2 reduce $MoCl_5$, fie la temperatura de 250°C pînă la $MoCl_3$, fie la 900°C pînă la Mo metalic. Acizii azotic sau sulfuric oxidează $MoCl_5$ la acid molibdenic. Formează compuşi de adiţie cu: $POCl_3$, PCl_5, NH_3, Et_2O, CCl_3CN de forma: $MoCl_5 \cdot POCl_3$, $MoCl_5 \cdot PCl_5$, $MoCl_5 \cdot 9NH_3$, $MoCl_5 \cdot 2Et_2O$, $MoCl_3 \cdot 2CCl_3CN$. În schimb cu CH_3CN, se reduce la compusul $MoCl_4 \cdot 2CH_3CN$.

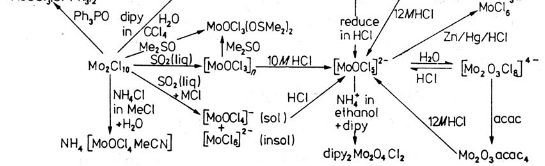


Fig. 15.27. Prepararea şi reacţii ale pentaclorurii de molibden şi oxomolibdaţi.

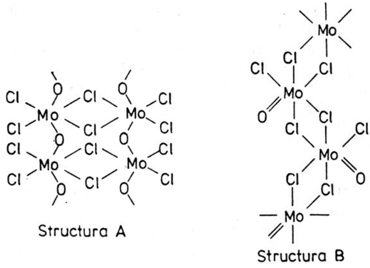


Fig. 15.28. Structura $MoOCl_3$.

Pentaclorura de molibden (V) servește drept catalizator în *reacțiile Friedel* și *Crafts* și în reacții de halogenare; cementarea cu Mo a unor piese de oțel se bazează pe reducerea la cald a $MoCl_5$ cu hidrogen.

Oxohalogenuri ale Mo (V). În reacția dintre $MoOF_4$ cu MoF_4, la temperaturi ridicate s-a separat $MoOF_3$, a cărei chimie nu se cunoaște bine. În schimb la trecerea HF anh. peste MoO_3 la 400°C rezultă un produs roșu ce sublimă sub formă de $Mo_2O_3F_4$, greu solubil în apă. Se cunosc bronzuri de oxofluoruri de tipul $MoO_{3-n}F_9$ cu structură cubică, $Mo_4O_{11}F$ este un semiconductor.

Oxoclorura de molibden (V), $MoOCl_3$, se obține fie prin solvoliza menajată a $MoCl_5$ (în SO_2 lichid), fie prin reducerea $MoOCl_4$ cu Al sau HI în SO_2 (*l*), fie în tub închis, prin încălzirea la 305°C a unui amestec de $MoCl_5$ și Mo_2O_5 în raport molar 3 : 1, obținîndu-se sub forma unui produs solid albastru violet. $MoOCl_3$ apare în două forme, una tetragonală stabilă la temperaturi scăzute care e izostructurală cu $NbOCl_3$ (forma *A*) și o formă stabilă la temperaturi ridicate și care în baza spectrelor IR conține grupa terminală Mo = O (forma *B*), (fig. 15.28).

Fowles și colab, arată, de curînd, modul de descompunere termică:

$$3MoOCl_3 \longrightarrow MoOCl_4 + MoO_2Cl_2 + MoCl_3$$

$MoOBr_3$ se obține prin, bromurarea $MoBr_3$ umedă. Oxohalogenurile de Mo (V), $MoOX_3$ formează compuși de adiție cu eteri, piridină de tipul: $MoOX_3 \cdot 2Et_2O$ sau $MoOX_3 \cdot C_5H_5N$. Între oxohalogenurile de Mo (V) s-a semnalat și compusul, dioxoclorura, MoO_2Cl, ce se poate obține prin reducerea MoO_2Cl_2 cu Al în tub închis. La temperatura de 300°C, MoO_2Cl se descompune în MoO_2 și MoO_2Cl_2, spre deosebire de compusul similar al Ta (V) care se descompune după altă schemă:

$$5TaO_2Cl \longrightarrow 2Ta_2O_5 + TaCl_5$$

$$2MoO_2Cl \longrightarrow MoO_2 + MoO_2Cl_2$$

Tioclorura de Mo (V), $MoSCl_3$ se formează prin încălzirea $MoCl_5$ cu Sb_2S_3 la 150°C, produsul fiind ușor hidrolizabil.

Halogenurile mixte ale Mo (V), reprezintă un domeniu nou. Se cunosc clorofluoruri și bromofluoruri de tipul $Mo_2Cl_3F_6$ (oranj-brun) formulată ca $[Mo_3Cl_6][MoF_6]_3$ ce se obține din reacția MoF_6 cu cloruri; $MoCl_2F_3$ (brună) și $MoCl_4F$ (albastru închis), toți acești trei compuși se pot izola în reacția dintre $MoCl_5$ și HF anh. în diferite condiții.

$MoBrF_4$ se obține prin reducerea MoF_6 fie cu $MoBr_4$, fie cu un amestec de $Mo(CO)_6$ și brom.

Halogenuri și oxohalogenuri complexe ale Mo (V). *Hexafluoromolibdații* (V) se pot obține prin reacția:

$$Mo(CO)_6 + MI + IF_5 \longrightarrow M[MoF_6] + 6CO$$

M = Na, K, Rb, Cs

Aici IF_5 servește atît ca agent de fluorurare cît și ca solvent. Din reacția de mai sus s-a izolat și compusul K_3MoF_3 care nu e bine caracterizat. În interacția $MoCl_5$ cu Et_4NCl în CH_2Cl_2 s-au separat cristale negre de sarea de amoniu cuaternar, ce conține ionul $MoCl_6$.

Oxohalogenurile complexe ale Mo (V) sînt de tipul general $M_2[MoOX_5]$ unde X = F, Cl, Br iar $M = K^+$, NH_4Tl^+, Li^+, Rb^+, Cs^+. Astfel, la dizolvarea de fluoruri alcaline în soluțiile de HF ce conțin oxofluorură de Mo (V) se separă oxopentafluoromolibdații $M_2[MoOF_5] \cdot H_2O$ de culoare verde. Ionul $[MoOF_5]^{2-}$ a fost studiat prin RPE, spectrele efectuîndu-se la temperaturi joase, cînd s-a semnalat prezența unei legături moderate π în plan între orbitalii d_{xy} ai molibdenului și orbitalul p al fluorului.

Anionul $[MoOCl_5]^{2-}$ se formează la trecerea unui curent de HCl (g) printr-o soluție de acid molibdenic în mediu de HCl la care se adaogă diferiți reducători, de preferat HI. La adăugarea de săruri ale metalelor alcaline sau săruri de *oniu* se formează compușii verzi de tipul $M_2[MoOCl_5]$ sau din mediu apos $M[MoOCl_4(H_2O)]$ și $M[MoO_2Cl_2(H_2O)_2]$. Aceste săruri sînt paramagnetice (μ = 1,67 MB).

Ionul $MoOCl_5^{2-}$ a fost studiat în soluție și în stare cristalină, constatîndu-se o simetrie octaedrică tetragonal distorsionată. Dacă soluția ce conține ionul $MoOCl^{2-}$ în mediu de HCl este menținută mai mult timp, culoarea verde se întunecă și paramagnetismul speciei Mo (V) scade. Absorbția și spectrele RPE depind de pH și anume descrește datorită tendinței de dimerizare, cu formare de punți de oxigen. În prima etapă are loc reacția:

$$[MoOCl_5]^{2-} \rightleftharpoons [MoOCl_4(H_2O)]^- \rightleftharpoons [MoOCl_4(OH)]^{2-} + H^+$$

conducînd la condensare cu formarea legăturilor Mo-O—Mo;

$$[MoOCl_4(OH)]^{2-} \rightleftharpoons [Cl_4OMoOMoOCl_4]^{4-} + H_2O$$

$$[Cl_4OMoOMoOCl_4]^{4-} \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} [Cl_3OMoO_2MoOCl_3]^{4-} + 2H^+ + 2Cl^-$$

(*unitatea* Mo_2O_3) (*unitatea* Mo_2O_4)

Dacă există informații puține privind geometria acestor specii, totuși acești oxocompuși ai Mo (V) conțin unitățile MoO, Mo_2O_3 sau Mo_2O_4. Se cunosc combinații complexe de tipul $MoOCl_3 \cdot (dpy)$, $Mo_2O_4Cl_3$ dpy_2 și $Mo_2O_4Cl_2$ dpy_2.

Sînt indicații și cu privire la săruri ce conțin ionul $[MoOCl_4]^-$, se obțin ușor în SO_2 (l) plecînd de la $MoCl_5$, de exemplu, în reacția R_4NX:

$$MoCl_5 + R_4NCl \xrightarrow{SO_2(l)} R_4N^+[MoOCl_4]^- + SOCl_2$$

Culoarea variază în funcție de cation; sărurile de Rb și Cs sînt verde deschis, iar sărurile de piridoniu sînt galbene. Spectrele în SO_2 (l) ale soluțiilor diferă de cristale, cristalele conțin Mo (V) octaedric, cu legături de tip Mo = 0, în timp ce soluțiile ionul solvatat $[MoOCl_4OSO]^-$. În alte cazuri s-a pus în evidență săruri solvatate ca $K[MoOCl_4 \cdot MeCN]$.

Literatura menționează și *oxopentabromomolibdați* (V) de tipul $M_2[MoOBr_5]$ *de culoare galbenă* ($M = NH_4^+, Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+, C_5H_5N^+, C_9H_7NH^+$ etc.)

Pseudohalogenomolibdați ai Mo (V). La oxidarea anodică sau cu $KMnO_4$ în mediu acid a $K_4[Mo(CN)_8]$ rezultă octocianomolibdați (V) ce conțin ionul $[Mo(CN)_8]^{3-}$ *de culoare roșie.*

Tiocianomolibdații (V) se pot prepara prin acțiunea MSCN asupra $M_2[MoOCl_5]$ rezultînd fie compușii de culoare verde de tipul $M_2[MoO(NCS)_5]$, fie compușii de culoare roșie $M_2[MoO_2(NCS)_3]nH_2O$ precum și acizii corespunzători la $pH = 3-4$: $H_2[MoO(NCS)_5]$ $H_2[MoO_2(NCS)_3]$; $H_4[Mo_2O_3(NCS)_8]$.

Halogenurile molibdenului (VI) sînt următoarele:

Hexafluorura de Mo, MoF_6, se prepară prin acțiunea directă a F_2 asupra Mo sau $Mo(CO)_6$, în tub de platină, la 60°C, acțiunea BrF_3 sau HF anhidru asupra $[Mo_6Br_8]Br_4$ la 800°C. Se prezintă la rece sub formă de cristale incolore, fierbe la 36°C, diamagnetică, de simetrie octaedrică. Este miscibilă cu diverși solvenți, cu apariția de culori intense (formează legături cu transfer de sarcină). Se dizolvă în amoniac, hidroxizi alcalini și se descompune hidrolitic în apă, în HF și $MoO_3 \cdot nH_2O$.

MoF_6 formează cu $N_2H_6F_2$ în HF anh. compuși ai Mo în trepte de valență inferioară de tipul $N_2H_6[Mo^{V}F_6]_2$ și $N_2H_6[Mo^{IV}F_6]$. În prezența fluorurilor alcaline MoF_6 formează fluoromolibdați de tipul general $M_2[MoF_8]$ ($M = K^+, Rb^+$).

Prin acțiunea apei oxigenate asupra fluoromolibdaților alcalini se separă *fluoroperoxomolibdați* de formulă generală $M_2[MoO(O_2)F_4] \cdot H_2O$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$), structură de bipiramidă pentagonală.

Capacitatea MoF_6 de a da reacții de schimb atît cu cloruri ionice cît și covalente, se pune în legătură cu tendința sa rapidă de a forma compuși ai Mo în trepte inferioare de valență.

În reacția MoF_6 cu $Mo(CO)_6$ și brom s-a pus în evidență prima halogenură mixtă a Mo (VI) și anume $MoBr_4F_2$.

Oxohalogenurile Mo (VI) sînt compuși moleculari volatili de tipul $MoOX_4$ și MoO_2X_2. Compușii Mo sînt mai puțin stabili decît cei ai W și hidrolizează în apă. Aceștia se obțin ca produși secundari în halogenarea metalelor cu condiția ca metalul să fie mai întîiu bine redus și reacția să aibă loc cu eliminarea oxigenului cu atenție.

Oxotetrahalogenurile de molibden (VI), $MoOF_4$ și $MoOCl_4$ sînt studiate atît din punct de vedere preparativ cît și structural. $MoOF_4$ se prepară prin acțiunea HF anh. asupra $MoOCl_4$ (într-o aparatură de Pt) sau fluorurarea

directă a MoO_3 sau amestec de Mo și oxigen. Se prezintă sub formă de cristale incolore, volatile, fierbe la 180°C, dimorfă (hexagonală și apoi trece în monoclinică) conține grupele Mo = 0 (în spectrul IR identificîndu-se o absorbție puternică la 1050 cm^{-1}). Se dizolvă cu descompunere în apă, cu separare de acid molibdenic.

Oxotetraclorura de molibden, $MoOCl_4$ se obține ușor sub formă de cristale verzi (ce sublimă la 100°C) prin acțiunea vaporilor de PCl_5 asupra MoO_2Cl_2, evaporarea soluției roșii ce se obține prin refluxarea MoO_3 cu $SOCl_2$ cît și prin acțiunea oxigenului asupra $MoCl_5$. Randamente foarte bune se obțin prin interacția MoO_3 cu $MoCl_5$ și apoi clorurarea produsului:

$$MoO_3 + 2McCl_5 \longrightarrow MoOCl_3 + MoOCl_4 \xrightarrow{Cl_2} MoOCl_4 \ (100\%)$$

$MoOCl_4$ se descompune chiar la 25°C în $MoOCl_3$ și Cl_2 și este redusă ușor de solvenți organici în specii ale Mo (V).

Prin spectrele IR s-a examinat structura $MoOCl_4$ în faza gazoasă: astfel, ν_{Mo-O} apare la 1015 cm^{-1} și Mo—Cl la 450 și 396 cm^{-1}, cu structura de piramidă pătrată. Spectrul similar a fost găsit și în cazul soluțiilor în CCl_4, compusul fiind tot sub formă monomeră. Soluțiile de $MoOCl_4$ în $CHCl_3$ prezintă un maximum în spectrul IR ce ar proveni de la compusul $Mo_2O_3Cl_6$ și nu de la MoO_3 sau MoO_2Cl_2.

Dioxodihalogenurile de Mo, MoO_2X_2, se cunosc pentru X = F, Cl, Br, MoO_2F_2 se obține prin acțiunea HF anh. asupra MoO_2Cl_2 sau prin încălzirea MoO_3 cu PbF_2 sau cu $Na_3(AlF_6)$. Se prezintă sub formă de cristale incolore, delicvescente, ce sublimă la 270°C. Din date termodinamice s-a calculat căldura de formare în fază gazoasă (— 268 kcal · mol^{-1}). MoO_2F_2 a fost detectată în vaporii unui amestec de MoO_3 și fluorurile metalelor alcaline, prin spectroscopia de masă chiar la temperatura de 873—973 K. În baza spectrelor IR apar specii monomere de MoO_2F_2, net diferite față de $MoOF_4$. În baza spectrului Raman pe solid ar exista legătura Mo-O-Mo. MoO_2F_2 se descompune hidrolitic în apă și se dizolvă în $AsCl_3$, $SiCl_4$ sau SO_2Cl_2.

Dioxodiclorura de Mo, MoO_2Cl_2 se obține ușor prin acțiunea clorului asupra MoO_2 uscat, la cald, și prin încălzirea $MoCl_5$ în aer. Se prezintă sub formă de cristale galben-alb, ce sublimă la 17°C, solubile în apă, alcool, eter. Hidrolizează ușor în apă. În baza difracției de electroni și spectrului Raman se arată că MoO_2Cl_2 în fază de vapori sau lichidă este monomer, cu structură tetraedrică.

O substanță de formulă $MoO_2Cl_2 \cdot H_2O$ se obține cînd MoO_3 se tratează cu HCl anhidru la 150—200°C. Se prezintă sub formă de cristale galben deschis, foarte volatile, solubil în diverși solvenți organici polari (eter, acetonă). Structura moleculară nu e cunoscută, unii autori formulează ca un acid $H_2[MoO_3Cl_2]$ și alții $MoO(OH)_2Cl_2$.

Dioxodibromura de molibden, MoO_2Br_2, cristale roșu-portocaliu rezultă prin acțiunea Br_2 asupra MoO_2 sau acțiunea HBr asupra MoO_3:

$$MoO_3 + B_2O_3 + 2KBr \longrightarrow MoO_2Br_2 + 2KBO_2$$

Tiohalogenuri ale Mo (VI) s-au semnalat prin acțiunea S_2X_2 asupra MoS_3 și anume: $MoSX_4$ (X = Cl Br), $Mo_2S_4Cl_5$ și $Mo_2S_5Cl_3$. Tiotetrahalogenurile au structura de piramidă pătrată.

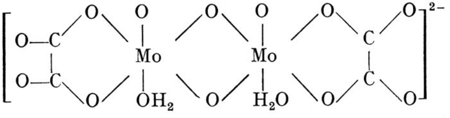
Oxohalogenomolibdați (VI) complecși au fost studiați în special în cazul oxofluoromolibdaților și mai puțin în cazul oxocloro- sau bromomolibdaților. Astfel se știe că prin dizolvarea molibdaților în HF sau prin adăugarea de fluoruri metalice la soluțiile de MoO_3 în HF rezultă oxofluoromolibdați ai metalelor alcalino, sau alcalino pămîntoase, incolore, ușor solubili în apă, ce conțin ionii: $[MoO_2F_4]^{2-}$, $[MoO_2F_3(H_2O)]^-$, $[MoO_4F_3]^{3-}$. Toți oxofluoromolibdații sînt stabili în aer la temperatura camerii și pierd fluorul ca HF prin încălzire în aer umed la temperaturi ridicate. Ionul $[MoO_2F_4)^{2-}$ are configurația *cis* în soluție apoasă, confirmat prin spectre Raman și ^{19}F—R.M.N. Ionul $[MoO_2F_3(H_2O)]^-$ a fost confirmat prin spectre IR și determinări de raze X. Prin deshidratarea compusului K_2 $[MoO_2F_4]$. H_2O se formează $K_2[MoO_2F_4]$ cu configurația *trans*. Se cunosc compuși de forma $[MoO_2F_2L_2]$ unde L = DMSO, DMF sau $[MoO_2F_2L]$ unde L = *phen*, *dpy* formulați ca monomeri și care conțin gruparea MoO_2 (*cis*).
În schimb posedăm puține informații cu privire la anionul $[MoO_3F_3]^{3-}$.

În baza spectrelor Raman pe pulberi cristaline sau soluții se presupune o configurație *cis*, simetrică C_3V.

Un număr de alți dioxocomplecși ai Mo (VI) sînt cunoscuți, unii au fost confirmați prin spectre IR că conțin 2 atomi oxigen în *trans* $[MoO_2Cl_4]^{3-}$, sau sulfato-oxo-compuși MoO_2 SO_2 sau $Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ în care pe lîngă gruparea Mo = O, apare și gruparea Mo—O—Mo.

15.2.5.8. **SĂRURI ALE OXOACIZILOR**

Literatura de specialitate insistă asupra aspectelor biochimice ale chimiei coordinative ale Mo. Aceste combinații sînt importante în special în fixarea azotului și reducerea azotaților. Pe de altă parte s-au studiat reacțiile de substituție în cazul μ — *dioxobis*-[*oxo-oxalatoaquamolibdat* (V)], compus ce prezintă deosebit interes biochimic, reprezentînd un model pentru enzime *xantino-oxidaze*.



S-au studiat și combinații ale Mo(V) ce conțin *puntea dublă oxo*, Mo_2O_4. Astfel s-a preparat cu acidul D-propilendiaminotetracetic (PDTA) compusul (—) $[MoO(O_2)(PDTA)MoO]$ prin sinteză stereospecifică. Compuși similari cu liganzii cisteină și glutationă au folosit în determinarea acțiunii catalitice a Mo(V) în molibdoflavo-enzime. Oxocompușii Mo(V) cu H_3AsO_4 ce conțin anionii $[MoO(H_2AsO_4)_4]^-$ au fost caracterizați prin spectre RPE; în mediu de HCl se formează compuși micști cu clor și arsen.

Literatura menționează și formarea unor săruri ale oxoacizilor [Mo(II), care se prezintă sub formă binucleară (acetați, benzoați, β—fluorobenzoați, pentafluorobutirați). Spectrele electronice indică benzi în domeniul 20 000—35 000 cm^{-1}, ceea ce indică tranziții metal-metal.

15.2.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Molibdenul formează relativ un număr redus de compuși coordinativi, în diferite stări de valență de la Mo(O) — Mo(VI). Astfel molibdenul (O) formează carbonilul $Mo(CO)_6$ și derivații din seria halogeno-, hidruro- și nitrozo carbonili.

Hexacarbonilul de molibden, $Mo(CO)_6$ se obține prin tratarea $MoCl_5$ cu oxid de carbon în prezența de bromură de fenil magneziu sau direct din acțiunea CO la presiune de 300 atmosfere asupra molibdenului metalic, în prezența de fier sau cupru.

Se prezintă sub formă de cristale rombice incolore, structura octaedrică, diamagnetice, sublimă la 40°C, se descompune la 600°C în molibden și CO. În prezență de oxidanți elimină CO și separă $MoCl_4$. Hexacarbonilul de molibden poate suferi diferite tipuri de reacții, conducînd la derivați substituiți, de tip halogenoderivați, hidruri ai metalocarbonililor, etc.
În schema din fig. 15.29 se indică unele reacții mai importante:
Deci derivații carbonilului de molibden se pot înscrie în seria:

$$H_2Mo(CO)_5,\ py_3Mo(CO)_3,\ [Mo(CO)_5I]^-,\ [\pi\text{—}C_5H_5Mo(CO)_3]_2$$

Complecșii Mo(II) (d^4) conțin π—ciclopentadienil, π—$C_5H_5Mo(CO)_3R]$ (R = Cl, H, CH_3), sau diarsine Mo $(diars)_2X_2$, paramagnetici și izomorfi cu compușii similari ai Tc(II), Re(II) sau Fe (II).

Mo(III) (d^3) formează compuși coordinativi cu indice de coordinație 6 sau 7 cu liganzii (piridină, *o*-phenantrolină, α, α — dipiridil) de tipul general $[Mo(phen_3)]X_3$, $[Mo(dpy)_3]X_3$, precum și halogeno și pseudo compuși ce conțin ionii complecși $[MoX_6]^{3-}$ unde X = F, Cl cît și ionul $[MoCl_5(H_2O)]^{2-}$ cît și ionul $[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$ și $[Mo(NCS)_6]^{3-}$.

Specii de ioni complecși ce conțin Mo(IV) (d^2) s-au semnalat în cazul fluorurilor complexe $[MoF_6]^{2-}$ precum și în cianurile complexe $[Mo(CN)_8]^{4-}$, ultimul fiind extrem de stabil din punct de vedere termic, la hidroliză și în prezența acizilor, izolîndu-se și acidul corespunzător, $H_4[Mo(CN)_8] \cdot 6H_2O$.

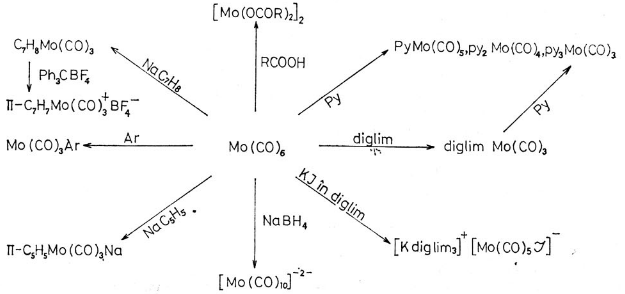


Fig. 15.29. Reacțiile $Mo(CO)_6$.

Starea de oxidare (V) (d^1) este reprezentată prin fluro și oxohalogeno-complecși ce conțin ionii $[MoF_6]^-$, $[MoOCl_5]^{2-}$, $[MoOBr_4]^-$ și $[Mo(CN)_8]^{3-}$.

Molibdenul (VI) (d^0) formează complecși din seria fluorurilor și conțin anionii: $[MoF_8]^{2-}$ și $[MoF_7]^-$.

Un număr de dioxo-complecși ai Mo(VI) au fost studiați stabilindu-se prin studii IR că cei 2 atomi de oxigen sînt plasați în poziția *trans*, de exemplu $[MoO_2Cl_4]^{2-}$, MoO_2 $(acac)_2$ precum și compușii $MoO_2Cl_2L_2$, $MoO_2(S_2CNMe)_2$, $[MoO_4\ SO_4]^{4-}$. Molibdenul (VI) formează complecși binucleari. Cel mai bine a fost studiat anionul $[Mo_2O_5(C_2O_4)_4\ (H_2O)_2]^{2-}$ și compusul $[\pi - C_5H_5\,MoO_2]_2O$.

15.3. WOLFRAMUL

15.3.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Minereurile și sărurile de wolfram au fost folosite ca pigmenți în ceramică, ca material ignifug în îmbibarea țesăturilor cu mult înainte de a se cunoaște wolframul pur, cît și proprietățile sale. Încă din evul mediu, metalurgiștii au întîmpinat greutăți la extragerea staniului din *casiterit*, deoarece casiterita era însoțită de minereu de wolfram. Abea la sfîrșitul sec. XVIII s-a preparat pentru prima oară wolfram metalic și i s-au stabilit unele proprietăți. După 1850 se cunoaște bine chimia wolframului și începe să fie folosit în electrotehnică. Începînd cu sec. XX se dezvoltă elaborarea oțelului cu wolfram și se aplică procedeul metaloceramic de transformare a pulberii metalice în metal compact. În tehnica modernă astăzi aliajele dure și supradure ale wolframului aduc o contribuție deosebit de importantă.

În ce privește nomenclatura și astăzi se mai folosește în Anglia și Franța denumirea de *Tungsten*, denumire dată de vechii metalurgiști scandinavi (*tungsten* = *piatră grea*).

În natură wolframul nu se găsește în stare nativă, însă prin procesele de formare ale mineralelor dă compuși exclusiv oxigenați sub formă de săruri ale acidului wolframic. Sulfura de wolfram — *tungstenitul* WS_2 — se întîlnește atît de rar încît pînă în prezent nu a fost găsit în cantitate suficientă pentru un studiu mineralogic detailat. Este caracteristic existența wolframaților și faptul că în general sînt minerale cu temperaturi de topire relativ înalte.

Dintre mineralele din clasa wolframaților se disting 2 grupe: wolframații de Fe(II), Mn(II) și Zn(II) (*grupa wolframitului*) și altă grupă formată din wolframații ionilor divalenți cu raze mai mari Ca(II), Pb(II) (*grupa scheelitului*).

Grupa wolframitului cuprinde mineralele din seria izomorfă $MnWO_4$—$FeWO_4$ (*hiibnerit-ferberit*) dintre care mineralul cel mai răspîndit, avînd o compoziție intermediară este — *wolframitul* — $(Mn,Fe)WO_4$. Wolframitul se găsește sub formă de cristale monoclinic negre-brune; varietățile cu un conținut în $MnWO_4$ variabil, sub 5,9% Mn poartă denumirea de *ferberit* și

este de culoare neagră, iar cele cu un conţinut de peste 20% Mn este *hübnerit*, prezentînd nuanţe roşcate.

Feritungstitul $Fe_2(WO_4)(OH)_4 \cdot 4H_2O$ rezultă ca produs de oxidare al wolframitului, prezentîndu-se sub formă de cristale hexagonale de culoare galben-deschis sau galben-brune.

În grupa scheelitului intră wolframaţii de calciu şi plumb: *scheelit*-$CaWO_4$, cît şi alte minerale pe bază de wolframat de plumb ($PbWO_4$), *stolzit*, *raspit* şi *chilagitul*.

Scheelitul — $CaWO_4$ — se găseşte sub formă de prisme tetragonale, de culoare cenuşie, galben, brună şi chiar roşie (după impurităţi) se întîlneşte destul de frecvent ca mineral hidrotermal, în zăcăminte cu minereuri de compoziţie diferită. Minereurile de wolframit cît şi de scheelit servesc pentru obţinerea wolframului, cît şi a diferitelor aliaje.

15.3.2. METODE DE OBŢINERE

Datorită conţinutului mic în wolfram, minereurile de wolfram nu pot fi prelucrate metalurgic direct. Concentrarea în wolfram a minereurilor respective se realizează după procedeele cunoscute (gravitaţionale, electrostatice, electromagnetice, de flotaţie sau chimice).

În vederea îndepărtării calciului şi fosforului, concentratele minereurilor de wolfram se tratează cu HCl diluat 10%. Îndepărtarea sulfurilor, arseniurilor şi antimoniurilor din concentratele minereurilor de wolfram se realizează prin prăjire şi apoi spălare cu apă.

Concentratele minereurilor de wolfram, după conţinutul în W, se pot folosi fie direct, la prelucrare la ferowolfram (în cazul concentratelor bogate în W), fie prin prelucrare hidrometalurgică la acid wolframic sau la wolframat de calciu (scheelit sintetic) în cazul concentratelor sărace în wolfram.

Avînd o temperatură de topire foarte ridicată, W nu se poate obţine din concentrate prin topire directă, ci prin tratare cu acizi sau topire alcalină se ajunge în final la WO_3. Trioxidul de wolfram obţinut se purifică trecînd într-o combinaţie solubilă, se reprecipită şi se calcinează la WO_3, apoi se reduce cu H_2 la 500—850°C.

Prelucrarea concentratelor minereurilor de scheelit se realizează prin încălzirea la 900°C în prezenţă de Na_2CO_3 şi nisip, prin încălzire în autoclavă cu o soluţie concentrată de Na_2CO_3 sau prin tratare la cald cu HCl conc.

În primul caz, concentratul de scheelit trece în wolframat de sodiu conform reacţiei:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2WO_4 + CaSiO_3 + CO_2$$

Impurităţile nevolatile din scheelit (FeS_2, MoS_2, $Ca_3(PO_4)_2$, trec în $NaFeO_2$, Na_2MoO_4, Na_3PO_4, Na_2SO_4, CaO. Soluţia de wolframat de sodiu, parţial purificată se transformă în $CaWO_4$ şi în final, în prezenţă de HCl conc. trece la acid wolframic, respectiv calcinare la WO_3.

La prelucrarea concentratelor de scheelit cu soluţie concentrată de Na_2SO_3, în autoclavă, se formează tot wolframat de sodiu cu cantităţi mai mici

de impurități deoarece sulfurile și silicații în condițiile acestea de lucru sînt atacate într-o măsură foarte mică de soluția de carbonat de sodiu.

Prin metoda cu acid clorhidric, scheelitul se transformă în acid wolframic, iar unele impurități trec în soluție sub formă de cloruri solubile ($FeCl_2$, Fe_2Cl_6, $CaCl_2$).

Acidul wolframic impur se tratează cu NH_4OH, din soluție la $pH = 6{,}6$ separîndu-se wolframatul de amoniu:

$$6H_2WO_4 + 5NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_5[HW_6O_{21}] \cdot 4H_2O + 4H_2O$$

Din soluția de wolframat de amoniu prin precipitare cu HCl rezultă un acid wolframic pur, respectiv WO_3 după calcinare.

Concentratele minereurilor de wolframit (Mn, Fe)WO_4, se prelucrează prin sinterizare cu carbonat și azotat de sodiu, la 1000°C, în cuptor rotativ, rezultînd wolframat de sodiu, Fe_2O_3, Mn_3O_4. Prin tratare cu apă trece în soluție Na_2WO_4, apoi urmează tratamentele chimice amintite mai sus, final obținîndu-se WO_3 pur (fig. 15.30).

Pentru obținerea ferowolframului (aliajul W-Fe cu conținut de 75—85% W) se folosesc concentratele minereurilor de wolfram sau scheelit sintetic, la care se adaogă oxizi de fier și cărbune. La încălzirea amestecului în cuptor electric la temperatura de 1700°C rezultă ferowolfram, impurificat cu W_2C:

$$CaWO_4 + Fe_2O_3 + 6C \longrightarrow Fe_2W + CaO + 6CO$$

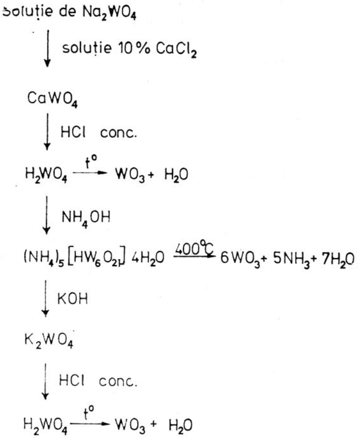


Fig. 15.30. Prelucrarea concentratului minereurilor de scheelit.

Reducerea se poate realiza și direct cu Al, folosind ca materie primă fie scheelit, fie oxizi de wolfram.

Wolframul metalic pur se poate obține prin reducerea la cald a WO_3, ca reducător folosindu-se hidrogen, cărbune sau monoxid de carbon, precum și reducerea metalotermică cu Al, Zn, Ca, Mg.

Reducerea WO_3 cu H_2, C sau CO se execută în cuptoare tubulare, la temperaturi ce cresc treptat de la 480°C, apoi la 760°C și în final la 920°C, obținîndu-se un wolfram metalic sub formă de pulbere cenușie ușor impurificat (1—2%) cu cărbune sau carbură de wolfram.

Reducerea metalotermică a oxizilor de wolfram conduce la o pulbere de wolfram metalic impur, excesul de Mg, Zn, Ca se

îndepărtează prin tratare cu HCl diluat. Oxizii de wolfram nereduşi la wolfram metalic se îndepărtează cu ajutorul hidroxizilor alcalini.

Wolframul pur se poate realiza prin disocierea termică a $W(CO)_6$ sau a WCl_6. În ultimul caz, aplicînd *metoda van Arkel* şi *Liempt*, pe filamentul încălzit la 1600°C se depune wolframul rezultat prin disociere termică.

Reducerea catodică a unor compuşi ai wolframului, de obicei wolframaţi topiţi în mediu slab alcalin conduce la wolfram metalic cristalizat, de puritate 99,5—99,9%. Baia de electroliză este formată din wolframaţi alcalini la care se adaogă borax, pirofosfat de sodiu, peroxid de sodiu. La sfîrşit se separă electrolitul cristalizat de wolframul metalic prin spălare cu apă şi acid clorhidric diluat. Wolframul electrolitic poate fi impurificat cu siliciu, metale alcaline, molibden, oxigen etc.

Pulberea de wolfram metalic poate fi trecută în stare compactă prin sinterizare, prin topire în arc electric sau prin topire cu un fascicol focalizat de electroni. Dimensiunile particolelor pulberii de wolfram, care determină posibilitatea utilizării sale ulterioare sub formă de metal compact sînt în funcţie de o serie de factori şi anume: temperatura la care are loc reducerea oxizilor, volatilitatea oxizilor, umiditatea şi viteza hidrogenului (ca agent de reducere), precum şi influenţa impurităţilor.

La topirea pulberii de wolfram în arc electric rezultă cristale mari de wolfram, care se fisurează la prelucrare.

Metoda topirii pulberii de wolfram cu un fascicol focalizat de electroni permite obţinerea wolframului metalic de puritate înaltă, care prezintă o ductibilitate bună.

15.3.3. PROPRIETĂŢI

Proprietăţi fizice. Wolframul este un metal greu, prin măsurarea parametrilor reţelei s-a calculat că densitatea sa este de 19,41 $g \cdot cm^{-3}$ la 20°C, are duritatea 4,5 în scara Mohs, este greu fuzibil (temperatura de topire de 3380°C, iar temperatura de fierbere de 5930°C) este paramagnetic.

În stare compactă wolframul metalic este alb-argintiu strălucitor şi se prezintă în două modificaţii α şi β. Modificaţia α, stabilă la temperatură şi presiune normală, cristalizează într-o reţea cubică centrată în spaţiu. Modificaţia β a wolframului este piroforică şi rezultă prin încălzirea modificaţiei α—W la 700°C, cristalizînd într-o reţea cubică specială (fig. 15.31).

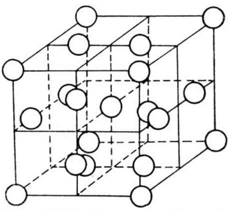


Fig. 15.31. Structura β — W.

Încălzită peste 700°C modificaţia β—W trece în modificaţia α, procesul fiind ireversibil.

În stare coloidală se obţine prin pulverizare electrică în alcool izobutilic sau prin tratarea alternativă a pulberii de wolfram cu soluţii diluate

de HCl și NaOH. Wolframul coloidal prezintă o culoare brună-neagră în transparență, iar prin reflexie neagră.

Wolframul din punct de vedere mecanic este mai rezistent decît majoritatea metalelor. Rezistența la rupere a unui monocristal de wolfram variază în funcție de temperatură, curba indică prezența unor puncte critice la 900 K, 1600 K și 2700 K; valoric rezistența la rupere este cuprinsă între 200—2 kg/mm².

Proprietățile mecanice ale wolframului policristalin depind, în mare măsură, de condițiile de prelucrare. Wolframul este cel mai rezistent dintre toate metalele cunoscute și își menține rezistența la temperaturi înalte. Wolframul este mai greu de prelucrat sub presiune decît molibdenul și deși se pot obține din wolfram, prin diferite procedee tehnice, bare pătrate sau rotunde pentru arcuri și contacte, cît și piese complicate totuși, tehnologia obținerii W maleabil este complexă și se realizează prin metoda metaloceramică. Pentru obținerea wolframului maleabil se presează pulberea metalică la presiuni de 2,5 t/cm², la temperatura de 900—1250°C. Sinterizarea se realizează într-un aparat special în atmosferă de hidrogen uscat. Trecerea sîrmei de wolfram în stare de monocristal se efectuează pentru ca la încălzire, la temperatură ridicată, să nu se producă recoaceri sau alte transformări, iar sîrma să-și păstreze o rezistență constantă și o plasticitate bună. Adaosul de ThO_2 împiedică mecanic recristalizarea. Viteza de creștere a cristalului într-o sîrmă trasă din wolfram crește cu temperatura și este cu atît mai lentă, cu cît diametrul sîrmei este mai mic.

Compresibilitatea wolframului este funcție de gradul de prelucrare și este mult mai mică față de celelalte metale (coeficientul de compresibilitate este la 20°C de $2{,}85 \cdot 10^{-7}$ cm²/kg).

Problema tensiunii de vapori a wolframului la temperaturi înalte are o mare importanță practică, deoarece este direct legată de rezistența filamentelor la incandescență și cu durata becurilor electrice. Viteza de vaporizare la 3500 K este de $75{,}7 \cdot 10^{-6}$ g/cm². s. În atmosferă de azot, viteza de vaporizare este cu 2—5% mai mică decît în vid, iar în argon cu 1,3—3% mai mică decît în vid. Dimensiunile particolelor din care este alcătuită o sîrmă de W influențează viteza sa de vaporizare și anume, cu cît particolele sînt mai fine crește viteza de vaporizare (atingînd chiar 40%).

Căldura specifică medie a W în intervalul de temperatură de 20—100°C este de 0,0358 $cal.g^{-1}. grad^{-1}$ iar la temperatura obișnuită de 0,0321 $cal.g^{-1}. grad^{-1}$.

Coeficientul de dilatare variază în funcție de temperatură și anume crește de la $4 \cdot 10^{-6}$ la $6 \cdot 10^{-6}$, curba respectivă prezintă inflexiuni la temperturile de 900 K, 1600 K și 2700 K.

Rezistivitatea wolframului nu variază în funcție de natura probei monocristal sau policristalin) ; ea crește brusc cu temperatura ; coeficientul de temperatură al rezistivității wolframului în intervalul de temperatură 20—100°C este de 0,00482. În studiul efectuat privind variația rezistivității wolframului cu presiunea s-a determinat coeficientul minim de presiune al rezistivității W la temperatura de 40°C.

Proprietăți chimice. Wolframul metalic, din punct de vedere chimic este stabil în condiții normale de temperatură și presiune, însă în contact cu aerul și la încălzire la 900°C se transformă îm WO_3.

Apa nu reacționează decît sub formă de vapori asupra wolframului încălzit la 600°C, cu eliminare de hidrogen și separare de dioxid de W(IV). Halogenii atacă pulberea de wolfram, începînd cu fluorul la temperatura obișnuită, clorul în jur de 300°C, bromul la 800°C și iodul numai la 950°C, cu separare de hexahalogenuri; în prezența umidității se formează oxohalogenuri.

Wolframul reacționează cu ceilalți metaloizi, la diferite temperaturi cu formare de exemplu: di- sau trisulfură de wolfram (WS_2 sau WS_3) diseleniura (WSe_2) și ditelurură (WTe_2); azotura endotermă (W_2N), fosfurile WP_2 și WP, carburile W_2C și WC, siliciurile WSi_2 și WSi sau borurile W_2B, WB, WB, W_2B_5.

Pulberea de wolfram se dizolvă în HNO_3 conc., apă regală și amestec de HNO_3 și HF concentrat. Topiturile alcalino-oxidante dizolvă wolframul metalic cu formare de wolframați.

Acizii HCl și H_2SO_4 diluați nu atacă la rece, W; la cald, acționează slab și încet. Sărurile metalelor pot fi reduse: astfel wolframul deplasează argintul sau aurul din amoniacații complecși respectivi; ionul Hg^{2+}, în soluție apoasă este redus la Hg_2^{2+}; clorurile metalelor Pt, Pd și Rh sînt reduse parțial în stări de valență inferioare; reduce la cald oxizii (PbO, CuO, Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2). Wolframul formează un mare număr de aliaje.

Studiul diagramelor termice ale sistemelor $W-M$ este dificil datorită punctelor de topire ridicate ale amestecurilor. Următoarele sisteme au fost bine studiate: Co—W, Pb—W, Pt—W, Ni—W, Fe—W, Mo—W, U—W, CO—Cr—W, Fe—Ni—W, Fe—Ti—W.

Unele faze intermetalice au fost identificate cu ajutorul razelor X și anume: WBe_2, WBe_{10}, W_2Zr, WCr, Fe_2W, Fe_7W_6, Co_7W_6, Co_3W, Ni_4W, $\beta-Ni_4W$, PtW.

Din punct de vedere fiziologic, wolframul prezintă o foarte slabă toxicitate și nu provoacă intoxicații.

15.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Încă de la sfîrșitul deceniului al șaptelea din secolul trecut s-au început experimentările privind utilizarea wolframului în tehnică, îndeosebi sub formă de componentă a oțelurilor. În oțeluri wolframul se introduce sub formă aliată ca ferowolfram. Oțelurile cu wolfram se caracterizează prin rezistență mare (la uzură, la temperaturi înalte, la acțiunea agenților chimici) elasticitate și plasticitate, duritate mare, păstrează proprietățile mecanice bune pînă la 600°C.

Oțelurile cu wolfram se clasifică în oțeluri rapide (cu 16—20% W), oțeluri pentru scule (cu 12—19% W), oțeluri nemagnetice (cu 7—12% W), oțeluri folosite la fabricarea magneților permanenți (cu 5—6,5% W), oțeluri

de construcții (cu 0,15—2% W). În compoziția oțelurilor cu wolfram se găsesc și elementele Fe, Cr, V, Mo, Ni, Co etc. Aliajul ce conține 90% W, 6% Ni și 4% Cu se prelucrează mai ușor decît W metalic, servește ca material de ecranare împotriva radiațiilor γ. Aliajul W—U are efect de ecranare pentru radiațiile dure.

Aliajele supradure (aliaje metaloceramice și aliaje turnate) conțin wolframul sub formă de carbură. Aliajele metaloceramice conțin 88—90% W și sînt formate din monocarburi sau policarburi, prin sinterizarea carburii de wolfram cu pulbere metalică de Co, Ni sau carbură de titan. Aceste aliaje sînt folosite la prelucrarea metalelor prin așchiere, la trefilarea sîrmei, confecționarea sculelor și agregatelor de foraj pentru minerit.

Wolframul metalic este folosit în industria electro- și radiotehnică sub formă de sîrme sau filamente în tuburile electronice, în becuri electrice, ca țevi, bare, plăci, în aparatele electrice de vid, electrozi pentru sudare cu hidrogen atomic, contacte pentru comutatorii de curent electric, ca anozi în tuburile röntgen.

Termocuplurile pentru temperaturi cuprinse între 1700—2500°C sînt confecționate din aliaje W—Mo (1700°C), W-grafit (1800—1900°C), W—Nb (2000°C), W—Re (2500°C).

Datorită conductibilității sale electrice și coeficientului său mic de dilatare termică, wolframul metalic este indicat pentru sudare în sticle dure. Bronzurile de wolfram sînt folosite la acoperirea unor piese metalice.

Unele combinații de wolfram sînt folosite ca reactivi, drept catalizatori, pigmenți minerali, la obținerea wolframului metalic sau oțeluri cu wolfram.

15.3.5. COMBINAȚIILE WOLFRAMULUI

Wolframul formează un număr redus de combinații complexe în stările de valență (II), (III), (IV), (V) și în schimb un număr foarte mare de combinații ale wolframului hexavalent, care sînt și cele mai stabile. În tabelul următor se indică gradele de oxidare și compușii cei mai reprezentativi (tabelul 15.10).

Dacă în cazul combinațiilor W(II) halogenurile sînt sub formă hexameră, în cazul W (III) nu se cunosc decît combinații complexe. La combinațiile wolframului în stări de valență inferioară se manifestă caracterul metalic (reducător și bazic,) la combinațiile W(IV) se întîlnește în special caracterul nemetalic (covalent și acid).

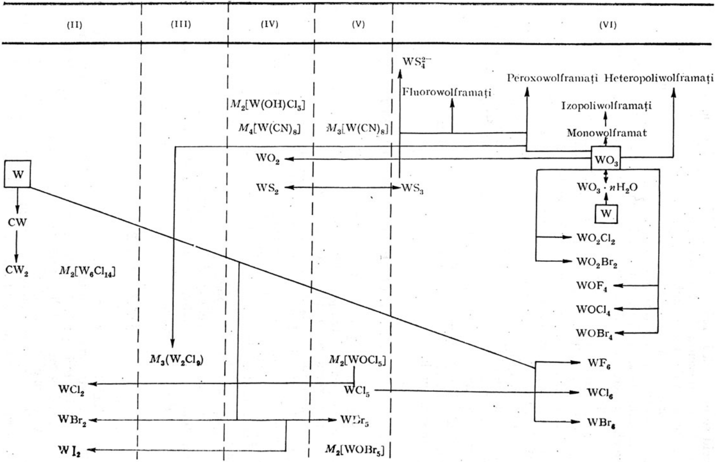
Pe lîngă compușii wolframului corespunzînd celor cinci stări de valență, se cunosc oxizi nestoichiometrici (bronzuri de wolfram), compuși interstițiali și derivați metalo-organice.

Între compușii anorganici ai W(II) semnalăm hexamerii dihalogenurilor de wolfram, de tipul general $(W_6X_8)X_4$, care sînt sensibili la acțiunea oxigenului din aer, oxidîndu-se rapid. Aceste dihalogenuri se pot stabiliza prin formarea de săruri ale acizilor halogenowolframici de tipul $H_2(W_6X_{14}) \cdot nH_2O$

Wolframul formează un număr redus de compuși în starea de oxidare trei, în general compuși covalenți, ce provine de la acidul $H_3(W_2Cl_9)$. Acest

Tabelul 15.10

Tipuri de compuși ai wolframului



acid se formează la reducerea electrolitică a soluțiilor apoase de wolframați alcalini în prezență de HCl conc. precum și prin reducerea acestor soluții cu amalgam de zinc, plumb sau cadmiu.

Compușii W (IV) se pot obține prin reducerea compușilor respectivi ai W (VI) sau prin oxidarea wolframului metalic. Dintre acești compuși semnalăm WO_2, WX_4 (X = F, Cl, I), WS_2, WSe_2 și WTe_2. Cele mai stabile combinații complexe ale W (IV) au în compoziție anionul $[W(CN)_8]^{4-}$.

Spre deosebire de molibden, chimia wolframului (V) este nesemnificativă, cu toate că compușii sînt mai stabili. Dintre halogenuri binare (V) se cunosc WCl_5 și WBr_5 de culoare verde și respectiv brună.

Cele mai importante combinații complexe ale W (V) sînt oxohalogenowolframații și octocianowolframații ce conțin anionii $[WOX_5]^{2-}$, $[WOX_4]^-$, $[W(CN)_8]^{3-}$.

Combinațiile W (VI) sînt numeroase și stabile. Spre deosebire de molibden, unde singura hexahalogenură cunoscută este MoF_6, la wolfram se cunosc toate hexahalogenurile WX_6 (X = F, Cl, Br), Între compușii oxigenați semnalăm trioxidul WO_3, wolframații simpli, izopoliwolframații și heteropoliwolframații. În tabelul prezentat anterior se constată o mare varietate a compușilor W (VI), dintre care oxizii micști ai metalelor grele sînt produși naturali.

15.3.3.1. **COMPUȘI CU HIDROGENUL**

Solubilitatea hidrogenului în wolfram nu se poate determina cu exactitate, ceea ce confirmă posibilitatea obținerii wolframului sub formă de pulbere prin reducerea oxizilor respectivi cu hidrogen, procedeu industrial. În studiul disocierii H_2 în atomi, la presiune joasă (10^{-2} la 10^{-6} mm Hg) între 1200 – 1800 K, deci viteza de disociere $H_2 \longrightarrow 2H$ în contact cu filamentul de wolfram se poate calcula adsorpția hidrogenului pe wolfram, cît și desorpția. Ulterior s-a măsurat energia de adsorpție a hidrogenului pe wolfram la temperaturi ridicate. Alți autori au studiat recombinarea atomilor de hidrogen în formarea moleculei de H_2 în contact cu filament de wolfram încălzit la temperaturi între 1700 – 2000°C.

La electroliza unei soluții de wolframat, depunerile de wolfram la catod adsorb hidrogen în funcție de $pH = 2{,}5-7$ și densitate de curent (maximum este la $pH = 3-6$).

15.3.3.2. **COMPUȘI CU OXIGENUL**

Solubilitatea oxigenului în wolfram solid nu este decelabilă. Sistemul W—O nu este cunoscut în întregime. Doi oxizi ai wolframului sînt bine studiați și caracterizați: WO_2 și WO_3. Identificarea oxizilor intermediari între WO_3 și WO_2 a fost mult disputată și comentată. Cum WO_3 reprezintă materia primă cea mai importantă și foarte accesibilă, s-a studiat reducerea WO_3 la diferite temperaturi observîndu-se modificări de culoare de la galben la albastru, precum și modificări structurale. În baza lucrărilor lui *Glemser*

și *Sauer* s-au identificat patru faze ce au fost puse în evidență prin analiză roentgenografică, stabilindu-se domeniile lor de omogenitate. În schema următoare se idică aceste faze în ordinea scăderii conținutului în oxigen:

$$WO_3 \begin{cases} \nearrow WO_{2,95} \longrightarrow \beta-W \\ \searrow WO_{2,9} \longrightarrow WO_{2,75} \longrightarrow \alpha-W \end{cases}$$

Faza α, omogenă între WO_3 și $WO_{2,95}$ de culoare albastră, cristalizează, în sistemul monoclinic, are proprietăți feroelectrice interesante; *faza* β, omogenă de la $WO_{2,95}$ —$WO_{2,90}$ cristalizează de asemenea în sistemul monoclinic, dar cu parametri diferiți de cei ai fazei α; *faza* γ, omogenă între $WO_{2,76}$ și $WO_{2,65}$ sistemul monoclinic, de culoare violetă, este un bun semiconductori, cu rezistivitate de 0,1 ohm. cm. Se poate atribui formule limită W_4O_{11} ($WO_{2,75}$) și $W_{18}O_{49}$($WO_{2,72}$); *faza* δ, fază unică pentru compoziția WO_2, are structură asemănătoare cu TiO_2 și prezintă proprietăți de semiconductor.

Dioxidul de wolfram, WO_2, se poate obține prin reducerea WO_3 cu wolfram metalic la 1000°C (în curent de azot), cu hidrogen la 600°C, cu cărbune la 1000°C; se obțin cristale brune ce sublimă peste temperatura de 1000°C și se descompun la 1852°C. În aer se oxidează trecînd direct la WO_3. La încălzirea WO_2 în vapori de CCl_4 rezultă WCl_4. Hidrogenul reduce, la 800°C, WO_2 la wolfram metalic.

Trioxidul de wolfram, WO_3 se poate obține prin încălzirea pulberii de wolfram, în aer, la 900°C sau prin descompunerea termică a aquaoxizilor de W (VI) sau altor compuși oxigenați volatili ai wolframului (Hg_2WO_4) sau $(NH_4)_5[HW_6O_{21}] \cdot 4H_2O$). Produsul rezultat se prezintă sub formă de cristale rombice, de culoare galben deschis, paramagnetice, se topesc la 1200°C, greu solubile în apă, acizi și ușor solubile în soluții sau topituri de hidroxizi alcalini, cu formare de wolframați sau poliwolframați.

Am văzut că prin reducerea WO_3 cu hidrogen rezultă mai întîi o serie de compuși oxigenați nestoichiometrici, apoi WO_2 sau wolfram metalic. Trioxidul de wolfram mai poate fi redus la temperatură înaltă și de către CO sau CH_4. La încălzirea WO_3 cu CCl_4 rezultă $WOCl_4$, iar în HCl gazos se formează WO_2Cl_2; în prezență de fosfor sau sulf se formează WP_2 și respectiv WS_2.

La încălzirea amestecurilor de WO_3 cu diferiți oxizi metalici se pot obține wolframați sau poliwolframați.

În tehnică, WO_3 este folosit ca materie primă în obținerea wolframului metalic, a unor aliaje, în industria sticlei și ceramicei, precum și în industria chimică.

Aquaoxizii de wolfram (VI), de forma $WO_3 \cdot H_2O$ și $WO_3 \cdot 2H_2O$ se obțin prin acțiunea acizilor puternici asupra soluțiilor de wolframați alcalini, deosebindu-se între ei prin culoare, stabilitate termică, prin grad de hidratare. La temperatura camerei se separă cristale albe de $WO_3 \cdot 2H_2O$, pe cînd din soluțiile calde se obține repede monohidratul, $WO_3 \cdot H_2O$ sub formă de cristale galben-portocaliu. Acești compuși sînt hidrați *(aquaoxizi)* și nu conțin molecule de acid H_2WO_4; studiile de RMN indică că toți atomii de hidrogen sînt prezenți sub formă de molecule de apă. De asemenea acești compuși ai W sînt izomorfi cu cei similari ai molibdenului.

Wolframați. Trioxidul de wolfram se dizolvă în hidroxizi ai metalelor alcaline și din aceste soluții cristalizează wolframați simpli sau normali. Ei au formula generală M_2WO_4 și conțin în stare cristalină ionul tetraedric WO_4^{2-}. Wolframații altor metale se pot prepara prin reacții de schimb. Sărurile metalelor alcaline, de amoniu, magneziu și taliu (I) sînt solubile în apă, cele ale altor metale sînt greu solubile. Am văzut că la acidularea, cu acizi puternici, din soluțiile de wolframați se separă aquaoxizi de wolfram (VI) de tipul $WO_3 \cdot H_2O$ sau $WO_3 \cdot 2H_2O$. Pe cînd la tratarea soluțiilor de wolframați cu acizi slabi, în mod treptat, se formează anioni policondensați, izopoliwolframați (VI), în anumite condiții de concentrație, *p*H, temperatură, timp etc.

Izopoliwolframații pot fi formulați în general: $M_2O \cdot nWO_3 \cdot mH_2O$. Cei mai stabili anioni din izopolicombinațiile wolframului sînt $[HW_6O_{21}]^{5-}$, $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$, $[W_{12}O_{41}]^{10-}$. În schema următoare sînt trecuți toți izopoliwolframații, conform *p*H soluțiilor apoase. În soluții cu $pH \geqslant 8$ sînt stabili wolframații normali ce conțin anionul WO_4^{2-} (*tip A*), la $pH = 6{,}7$ sînt stabili parawolframații ce conțin anionul $[HW_6O_{21}]^{5-}$, care la $pH = 6{,}2$ trece parțial în *parawolframații* ce conțin anionul $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ de *(tip Z)*, între aceste două forme stabilindu-se un echilibru. La $pH = 4$ sînt stabili *metawolframații (dodecawolframații)* ce conțin anionii $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ sau $[W_{12}O_{39})^{6-}$, la $pH = 3{,}3$ se formează metawolframații ce conțin anionul $[H_3W_6O_{21}]^{3-}$, iar la $pH < 1$ se separă WO_3 sau aquaoxizii de wolfram (VI) (fig. 15.32).

Izopoliacizii wolframului sînt solubili în apă, alcool, eter, acetonă etc., formează săruri greu solubile cu alcaloizii sau cu baze organice, iar la tratare cu hidroxizi alcalini se transformă în wolframați simpli. În ce privește structura acestor izopoliwolframați, nu se știe cu precizie dacă izopoliwolframații cristalini au aceiași structură ca cei existenți în soluție apoasă. În toți acești polianioni există grupe octaedrice WO_6, astfel că transformarea anionului WO_4^{2-} în polianioni reclamă o creștere a numărului de coordinație.

Proprietățile speciilor condensate, ca și echilibrele lor în soluție au fost studiate prin diferite metode fizico-chimice cum ar fi: crioscopia, spectrofotometria, titrare termometrică, măsurători de difuzie și schimb de ioni, ultracentrifugare, spectre Raman și de difracție cu raze X. Nu totdeauna interpretările și concluziile au fost cele mai exacte și de aceea pînă în ultimul timp a existat o confuzie în acest domeniu.

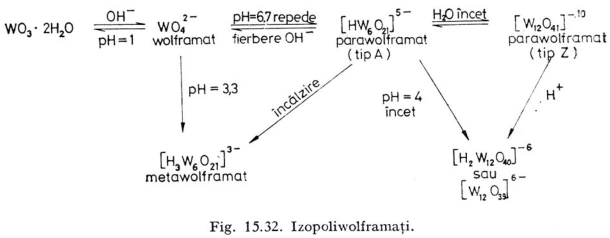


Fig. 15.32. Izopoliwolframați.

Dintre poliwolframații cei mai importanți sînt dodecawolframații $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ (de *tip Z*) care se pot hidrata și în baza studiilor cristalografice se formulează sarea de sodiu $Na_{10}[W_{12}O_{36}(OH)_{10}] \cdot 23H_2O$ și nu $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot$ $\cdot\ 28H_2O$ (deoarece hidrogenul nu are caracter acid, spectrele RMN indică prezența grupărilor OH). În mod obișnuit în soluții speciale ce conțin ionul $[W_{12}O_{41}]^{10-}$ nu se cunoaște gradul de hidratare. Se presupune că conțin 12 octaedri WO_6. De curînd *Lipscamb* propune formula $W_{12}O_{42}{}^{12-}$ sau forma protonată $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, care ar fi în concordanță cu studii de raze X și alte date fizice.

Bronzuri de wolfram. Reducerea wolframatului acid de sodiu la temperaturi ridicate, cu hidrogen, conduce la o substanță inertă din punct de vedere chimic cu aspect de bronz. Alte metode, conducînd la materiale similare, folosesc încălzirea wolframaților de sodiu, potasiu sau metale alcalino-pămîntoase în hidrogen, reducerea electrolitică a wolframaților topiți și reducerea wolframatului de sodiu cu sodiu, wolfram sau zinc.

Bronzurile de wolfram sînt substanțe nestoichiometrice de formulă generală $Na_n WO_3$ $(0 < n \leqslant 1)$ în cazul sodiului; sau în general M_nWO_3 unde $M = Na^+, Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ și $1 > n > 0$. Culoarea variază în general cu compoziția, de la galben-auriu pentru $n \sim 0{,}9$ la albastru-violet pentru $n \sim 0{,}3$. Bronzurile de wolfram sînt extrem de inerte și au proprietăți de semimetal, în special lustrul metalic și conductivitate electrică bună. Sînt insolubile în apă și rezistă la toți acizii cu excepția acidului fluorhidric. Ei reduc soluția de azotat de argint amoniacală la argint metalic și pot fi oxidați de către oxigen în mediu bazic conducînd la wolframați (VI)

$$4NaWO_3 + 4NaOH + O_2 = 4Na_2WO_4 + 2H_2O$$

Din punct de vedere structural, bronzurile de wolframat de sodiu pot fi considerate ca faze de $NaWO_3$ cu structură de tip *perovskit.* Pot fi considerate ca oxizi micști, ABO_3, unde un cation are dimensiune mai mare decît celălalt, cu structură comună. În bronzurile de wolframați ai metalelor alcaline, elementele alcaline sînt în stare de ioni $Na^+, Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, iar valența atomilor de wolfram ar fi W(VI) cînd $n = 0$ și W(V) cînd $n = 1$. În realitate, în aceste bronzuri de wolfram nu există atomi hexa- și pentavalenți, ci ei sînt echivalenți, deoarece un electron al atomului de wolfram se distribuie statistic în rețeaua cristalină în aceiași formă ca electronii din structura metalică. Datorită acestei asemănări, bronzurile de wolfram au proprietăți analoage cu metalele (analogi soluțiilor solide ale fazelor intermetalice). Bronzurile de wolfram sînt folosite la fabricarea culorilor tipografice de calitate superioară.

Heteropoliacizii și sărurile lor se formează la acidularea soluțiilor de wolframați ce conțin alți oxoanioni (de exemplu PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}) sau alți ioni metalici. Oxoanionii pot proveni în general de la cel puțin 35 elemente, (așa cum se cunoaște pînă în prezent) și care sînt capabile de a funcționa ca heteroatomi. Se pot obține heterocombinații din seria 12, 11, 10 1/2, 9, 8 1/2, 6 și 3, cele mai numeroase și stabile heterocombinații aparțin seriei 12:

$H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $H_4[GeW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $H_3[AsW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $H_6[Co^{II}W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ și $H_5[Co^{III}W_{12}O_{20}] \cdot nH_2O$

$$12Na_2WO_4 + H_3PO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow Na_3[PW_{12}O_{40}] + 21NaNO_3 + 12H_2O$$

Există și cîtiva compuși de forma $[MW_{12}O_{42}]^{n-12}$ unde M=Ce(IV) sau Th(IV).

Acizii liberi și mai ales sărurile heteropolianionilor sînt extrem de solubili în apă și în diverși solvenți oxigenați organici ca eteri, alcooli și cetone.

Cînd cristalizează din apă, heteropoliacizii și sărurile lor de obicei se obțin cu un mare grad de hidratare și au mase moleculare mari. Ca și izopoliacizii se descompun în prezență de baze puternice:

$$18OH^- + [Fe_2W_{12}O_{42}]^{6-} \longrightarrow 12WO_4^{2-} + Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 9H_2O$$

În contrast cu izopoliacizii, unii heteropoliacizi sînt stabili, fără depolimerizare, chiar în soluții puternic acide, ei înșăși fiind acizi puternici. În general, heteropoliwolframații ce conțin cationi cu volum mic, incluzînd și unele metale grele, sînt solubili în apă, dar în mod obișnuit cei ce conțin cationi voluminoși sînt insolubili. Astfel, sărurile de Cs^+, Pb^{2+} și Ba^{2+} sînt greu solubile și sărurile de NH_4^+, K^+ și Rb^+ uneori insolubile; iar sărurile de $[(\pi - C_5H_5)_2Fe]^+$, R_4N^+, R_4P^+ și alcaloizi sînt invariabil greu solubile.

Structura și tipul de disociere ionică a heteropolicombinațiilor de wolfram s-au stabilit cu ajutorul metodei conductometrice, potențiometrice, polarografice, cromatografice, roentgenografice, prin schimb izotopic etc. La heteropoliacizii wolframului se disociază mai mulți ioni de hidrogen cu o constantă de disociere identică. 12-heteropolicombinațiile wolframului se pot transforma în celelalte serii de heteropolicombinații prin degradare odată cu creșterea *p*H-ului și invers, prin creșterea acidității se transformă în 12-heteropolicombinații. Structura 12-heteropolicombinațiilor wolframului $[MW_{12}O_{40}]^{n-8}$ poate fi reprezentată printr-un tetraedru în jurul heteroatomului central, înconjurat de 12 octaedri (4 grupe de cîte trei WO_6). Fiecare vîrf al tetraedrului aparținînd la trei octaedri, fiecare avînd un oxigen comun cu vecinii săi. De exemplu compusul bine cunoscut $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$ se mai poate scrie $(NH_4)_3[PO_4(W_3O_9)_4]$.

Cobalto-6-wolframații și cobalt-12-wolframații se obțin prin tratarea la cald a sărurilor de Co(II) cu soluții neutre ce conțin wolfram (VI) formîndu-se anionul $[Co_2W_{12}O_{42}]^{8-}$ de culoare verde smarald; în mediu acid rezultă anionul $H[CoW_{12}O_{40}]^{5-}$ tot verde; iar în mediu oxidant anionul $[Co^{II}Co^{III}W_{12}O_{42}]^{-7}$. În schema următoare se indică relațiile dintre cele două serii de cobaltowolframați (fig. 15.33).

În baza datelor magnetice și spectrale s-a stabilit că cei doi atomi de cobalt din compușii seriei cobalto-12wolframaților au configurație tetraedrică.

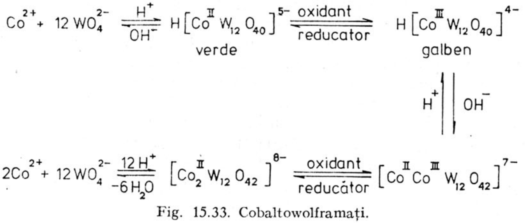


Fig. 15.33. Cobaltowolframați.

Prin acţiunea aquaoxizilor wolframului (VI) asupra periodaţilor în mediu slab bazic se obţin periodato-wolframaţi de formulă generală $M_5[I(WO_4)_6]$ unde $M = Na^+$, K^+, $1/2Sr^{2+}$, $1/2Ba^{2+}$.

Literatura de specialitate menţionează şi o serie de heteropolicombinaţii ale wolframului (VI) ce au grupe coordinate radicali ai acizilor organici. Astfel, prin acţiunea acizilor oxalic, glicolic, mandelic, galic, salicilic, tartric, malic, citric asupra izopoliwolframaţilor rezultă heteropolicombinaţii care conţin anioni proveniţi prin substituţia parţială a atomilor de oxigen din WO_4^{2-} prin radicalii acizi menţionaţi, de exemplu anionii: $[WO_3(C_2O_4)]^{2-}$, $[WO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$, $[WO_2(OCH_2COO)_2]^{2-}$, $[WO_2(C_6H_6O_7)_2]^{2-}$ etc.

Peroxowolframaţii. La tratarea soluţiilor slab alcaline sau acide ale wolframaţilor metalelor alcaline cu un exces de apă oxigenată se formează peroxowolframaţi de compoziţie variabilă în funcţie de *p*H, temperatură, concentraţia şi cantitatea de apă oxigenată folosită. Astfel, se cunosc peroxowolframaţi de culoare galbenă, în mediu acid conţinînd anionul monoperoxowolframic $[WO_3(O_2)]^{2-}$, iar în mediu alcalin anionul tetraperoxowolframic $[W(O_2)_4]^{2-}$; în soluţii slab alcaline, cu cantitate mică de apă oxigenată se formează tetraperoxodiwolframatul incolor, ce conţine anionul $[W_2O_3(O_2)_4]^{2-}$. Se indică reacţiile ce au loc în funcţie de factorii amintiţi mai sus:

$$2WO_4^{2-} + 2H^+ + 4H_2O_2 \rightleftharpoons [W_2O_3(O_2)_4]^{2-} + 5H_2O$$

$$[W_2O_3(O_2)_4]^{2-} + 2OH^- + 4H_2O_2 \rightleftharpoons 2[W(O_2)_4]^{2-} + 5H_2O$$

$$2[W(O_2)_4]^{2-} + 2H^+ + 3H_2O \rightleftharpoons [W_2O_3(O_2)_4]^{2-} + 4H_2O_2$$

$$[HW_6O_{21}]^{5-} + 12H_2O_2 \rightleftharpoons 3[W_2O_3(O_2)_4]^{2-} + H^+ + 12H_2O$$

1.5.3.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Sistemul W-S. Sulful nu reacţionează cu wolframul la temperatura obişnuită, dar prin încălzire la 880°C se formează compusul WS_2. Aceiaşi combinaţie se mai poate obţine prin descompunerea termică a WS_3 în atmosferă de azot, acţiunea vaporilor de sulf, a H_2S sau CS_2 asupra WO_3 sau WCl_6, prin electroliza unei topituri formată din WO_3, borax, CaF_2 şi Na_2SO_4.

Disulfura de wolfram obţinută prin descompunerea termică a WS_3 sau direct din elemente se prezintă în 2 forme hexagonale. Cea de a treia formă romboedrică se obţine la presiuni înalte. Cristalele cenuşii (cu reflexe albastre) au densitatea 7,75 g $\cdot$ cm^{-3}, au căldura de formare între 800—1065°C, de 73,4 kcal. mol^{-1}. Se disociază termic în vid, la 1200°C, în componente, iar în prezenţă de hidrogen, la 800°C se reduc la wolfram.

Este greu solubilă în apă sau alcool, se dizolvă în amestec de HNO_3 şi HF sau în topituri oxidante de hidroxizi sau carbonaţi alcalini.

Proprietăţile electrice, optice şi magnetice ale disulfurii de wolfram au fost studiate de *Wilson* şi *Yoffe* (1969) constatîndu-se că WS_2 cu structură de prismă trigonală este un semiconductor diamagnetic.

Trisulfura de wolfram, WS_3 nu poate fi preparată din elemente, ci se obține prin precipitarea cu H_2S, din soluții de wolframați, acidulate sau prin descompunerea tetratiowolframaților, de exemplu $(NH_4)_2WS_4$.

Compusul WS_3 se prezintă ca o pulbere brună, amorfă, greu solubilă în apă, se solvă în sulfură de amoniu sau în hidroxizi alcalini.

Descompunerea termică a WS_3 este ireversibilă, conducînd la $W_{1-x}S_2$ unde x descrește cu creșterea temperaturii de descompunere. Prin încălzire în atmosferă de hidrogen se reduce la wolfram.

Tiowolframați și oxotiowolframați. Wolframul (VI) formează tetratioanionul WS_4^{2-}, prin tratarea soluțiilor apoase ale wolframaților alcalini, la $pH = 8$ cu H_2S, $(NH_4)_2S$ sau sulfuri alcaline.

Tiowolframații alcalini sînt solubili în apă, soluțiile lor colorate în galben-portocaliu fiind stabile la pH constant.

O serie de oxotioanioni ai wolframului au fost identificați în soluție, la $pH = 7$, la trecerea H_2S prin soluții de wolframat de sodiu, de exemplu: $WS_2O_2^{2-}$, WS_3O^{2-}, WSO_3^{2-}. Pe baza datelor de raze X și spectrale s-au dovedit că toți acești anioni au structură tetraedrică. S-au putut separa următoarele săruri solide: Na_2WS_4, K_2WS_4, $(NH_4)_2WS_4$, $K_2WS_3O.H_2O$,$H_2WSO_3.H_2O$ etc.

Acidul H_2WS_4 a fost pus în evidență cu schimbători de ion tip cationit, studiindu-se proprietățile sale în soluții apoase (conductometric, potențiometric și spectrofotometric). Anionul WS_4^{2-} poate acționa ca ligand bidentat în anionii complecși $[M = (WS_4)_2]^{2-}$ (M = Co, Ni, Zn). Anionul a fost pus în evidență într-o serie de săruri de *oniu* ale acidului, de forma $(AH)_2WS_4$ ($A = R_4N^+$, R_4P^+), cît și compuși binucleari de tipul $(ML_3][WS_4]$, M = Cr, Ni, Cu, iar L = *en*, *phen*.

Seleniurile de wolfram. Între compușii wolframului cu seleniu se indică WSe_2 și WSe_3.

Diseleniura, WSe_2, se obține direct din elemente la 950°C, în atmosferă de azot sau prin descompunerea termică a WSe_3. Diseleniura de W cristalizează în structură tip (MoS_2), avînd densitatea 9,22 $g.cm^{-3}$. Proprietățile sale sînt asemănătoare cu ale WS_2.

Triseleniura de wolfram, WSe_3 a fost semnalată încă din 1860, la tratarea cu un exces de SeH_2 a unei soluții de wolframat alcalin, la acidulare cu H_2SO_4 separîndu-se un produs impur. Mai tîrziu, *Glemser* în 1948 confirmă separarea unui compus pur de WSe_3, la acidularea cu HCl diluat a unei soluții de selenowolframat de potasiu, K_2WSe_4. Produsul negru este amorf, se descompune în vid de la 220°C cu separare de diseleniură de wolfram, WSe_2 și seleniu.

Studiind *sistemul, W-Te, Morette* (1944) a identificat o singură fază ce corespunde compoziției WTe_2. Solubilitatea telurului în wolfram este foarte mică. Ditelurura de wolfram WTe_2 se obține direct din elemente, în vid, sub 750°C. Se prezintă ca o pulbere cenușie închis, cristalizează în paiete ortorombice (wolframul prezentînd o coordinare octaedrică), diamagnetică, cu densitatea de 9,44 $g.cm^{-3}$. Telurura este inertă față de apă, amoniac și acid clorhidric, acizii sulfuric și azotic o descompun la fierbere.

În vid peste 750°C se disociază total, iar în aer se oxidează cu incandescență.

15.3.4. COMPUŞI CU AZOTUL. FOSFORUL, ARSENUL

Din cercetările existente reiese că pînă acum au fost puse în evidenţă trei azoturi ale wolframului, WN_2, W_2N şi W_2N_3 (ultima nefiind confirmată încă din punct de vedere structural).

În prepararea acestor compuşi se foloseşte metoda directă prin nitrarea pulberii de wolfram fie direct cu azot, fie cu amoniac; s-au mai făcut încercări de nitrurare a unor oxohalogenuri sau descompunerea termică a unor halogenuri complexe sub formă de săruri de amoniu.

Diazotura, WN_2 s-a obţinut prin acţiunea azotului asupra unui fir de wolfram încălzit la 2500°C, într-o proporţie foarte mică, deoarece absorbţia N_2 în W este foarte scăzută şi creşte puţin de la 0,1—4,5 (10^{-6} moli azot/10 g W) în intervalul de temperatură de 0°—600°C. Se prezintă diazotura ca o pulbere brună-neagră, cu densitatea 5 $g.cm^{-3}$, cu structura cubică cu feţe centrate. Hidrolizează cu degajare de amoniac. Stabilă în vid pînă la 400°C, în aer se oxidează cu degajare de azot.

Prin acţiunea amoniacului gazos asupra pulberii de wolfram încălzit la 800°C sau asupra WO_3 încălzit la 825—875°C se formează azotura de tip W_2N.

Prin cercetări röntgenografice a aliajelor de wolfram cu azot obţinute tot prin tratarea wolframului cu NH_3 la 800°C s-a confirmat că azotul este greu solubil în wolfram, stabilindu-se totuşi că se formează o combinaţie bogată în wolfram, W_2N, de culoare brună, ce apare în 2 modificaţii cristaline (β-W_2N cubică cu feţe centrate şi γ-W_2N cubică). Compusul W_2N are densitate ridicată (12,12 $g.cm^{-3}$); se descompune peste 800°C, avînd $\Delta H^\circ_{298} = -17,2$ $kcal.mol^{-1}$.

Azotura W_2N_3 a fost obţinută prin acţiunea NH_3 asupra $WOCl_4$ sau WCl_0 la rece. Existenţa acestei azoturi n-a fost confirmată.

Sistemul W-P a fost studiat pentru prima dată în 1941 prin metoda rontgenografică şi tensimetrică punîndu-se în evidenţă două fosfuri stabile WP_2 şi WP. Ulterior, s-a mai stabilit existenţa unei faze mai puţin stabile W_3P care se descompune la încălzire în WP şi wolfram (fig. 15.34).

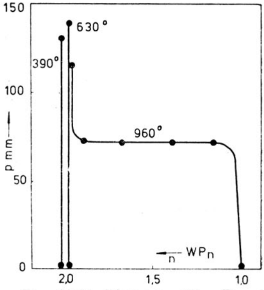


Fig. 15.34. Diagrama W — P.

Difosfura WP_2, se obţine prin încălzirea directă a wolframului cu fosfor roşu la temperatura de 700—950°C, prin acţiunea PH_3*(g)* asupra WCl_6, la 250—450°C, cît şi prin reducerea WO_3 cu fosfor la 550°C. Se prezintă ca o pulbere cristalină neagră, densitatea 9,17 $g.cm^{-3}$. Cristalizează în structura tip $NbAs_2$ şi este un excelent conductor metalic. Încălzită în aer, arde energic la 600°C, iar la 900—1100°C trece în WP.

$$WP_2 \longrightarrow WP + P_{alb} - 12 \text{ Kcal}$$

WP_2 este greu solubilă în apă, HCl, hidroxizi alcalini, se dizolvă în amestec de HNO_3 și HF concentrat.

Manofosfura de wolfram, WP, se obține fie prin descompunerea termică a WP_2, fie prin reducerea WP_2 cu fosfură de cupru, la 1200°C. Se prezintă ca o pulbere cristalină cenușie, cristalizează într-o structură tip MnP, cu densitate de 12,3 $g.cm^{-3}$. Încălzită în vid la 1050°C monofosfura separă wolfram. Rezistă la acțiunea tuturor acizilor afară de amestec de HNO_3 și HF.

Faza W_3P apare la o concentrație mică în fosfor, prezintă un aspect metalic, cristalizează într-o rețea tip α-V_3S. La încălzire depune wolfram și WP.

În ultimii 10 ani, fosfurile de wolfram se folosesc la acoperirea unor piese care trebuie să prezinte o mare rezistență la oxidare (de exemplu la vehiculele spațiale unele piese conice se acoperă cu un strat fin de fosfură de wolfram de 4—12 microni).

Wolframul formează următoarele *arseniuri:* W_2As_3, WAs și WAs_2. Printre fazele intermediare semnalate de *Nowotny* în sistemul W-As apar W_2As, WAs și W_4As_5, faze ce au fost contestate de alți autori. Punctul de topire foarte ridicat al wolframului impune ca metodă de sinteză directă difuzia în fază solidă, în rapoarte stoichiometrice, la temperatura de 850°C și 1000°C. Temperatura de reacție, tratamentul termic și modul de răcire (lentă sau prin atenuare) nu modifică compoziția sau structura. Monocristalele acestor compuși se obțin prin metoda de transport cu halogen (W_2As_3, WAs_2). Proprietățile acestor arseniuri sînt puțin studiate; sînt de culoare neagră cu luciu metalic, stabile în aer, rezistente la atacul cu acizi și foarte refractare, prezintă proprietăți metalice. Din studii de raze X pe monocristal s-au indicat următoarele structuri cristaline: WAs-ortorombică cu rețea tip MnP, W_2As_3-monoclinic — cu o rețea de un nou tip, WAs_2-monoclinic cu rețea tip $NbAs_2$.

Din punct de vedere chimic, toate arseniurile de wolfram prin încălzire în oxigen se oxidează la WO_3 și respectiv As_2O_3; sînt greu solubile în apă, acid fluorhidric, acid clorhidric, se dizolvă în apă regală, iar prin topire cu hidroxizi alcalini se transformă în wolframați și arseniați alcalini.

În literatura de specialitate se menționează și despre un compus solid. Cloroarseniura de wolfram, W_2AsCl_9, care se poate obține în reacția dintre $AsH_3(g)$ și WCl_6 la 70°C, în tub închis; compusul rezultat este higroscopic, instabil și greu solubil în solvenți organici.

1.3.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL, SILICIUL

Wolframul formează două carburi, W_2C și WC, prima obținută încă din 1898 de către *Moissan*. Prin cercetări sistematice asupra sistemului W-C prin analiză microscopică, metoda termică și röntgenografică s-a realizat diagrama de echilibru următoare (fig. 15.35).

După cum se constată din această diagramă, solubilitatea carbonului în wolfram la 2475°C este de numai 0,05%. Diagrama indică existența în acest sistem a 2 combinații ale wolframului cu carbonul W_2C (3,16% C) care se topește la 2730°C și WC (6,12% C) care începe să se topească sub 2600°C, separînd grafit și o fază lichidă bogată în wolfram. Combinația W_2C formează un

eutectic la un conținut de 1,5% C, la temperatura de 2475°C și combinația WC la un conținut de 4,5% C, la temperatura de 2525°C (ultima poartă denumirea tehnică de likera și se folosește ca material pentru înlocuirea diamantului în lucrările de foraj).

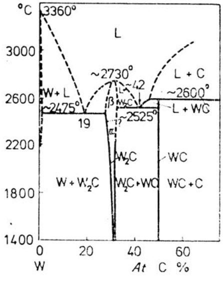


Fig. 15.35. Diagrama W — C.

Carburile de wolfram se obțin prin una din metodele următore: sinteza directă din componente în cazul W_2C, iar prin sinterizare, sub temperaturile de topire ale componenților, separîndu-se WC; carburarea pulberii de wolfram cu cărbune sau CO sau un amestec de CH_4 și H_2, la 840°C separîndu-se WC; reducerea directă a WO_3 cu cărbune la 1400°C separîndu-se WC; electroliza unei topituri formată din WO_3, Na_2CO_3, LiF, B_2O_3 depunîndu-se cele două carburi WC și W_2C, precum și prin piroliza $W(CO)_6$.

Carbura de wolfram, W_2C se prezintă sub formă de cristale cubice cenușii (modificația α-W_2C) sau cristale hexagonale cenușii (pentru β-W_2C), greu fuzibile (la 2880°C), prezintă o microduritate de 1990 kg/mm², prezintă conductivitate slabă, iar la 2,7 K devine supraconductor. Se oxidează la WO_3 prin încălzire în oxigen, la 550°C, se dizolvă în amestec de HNO_3 și HF la 20°C, are proprietăți reducătoare (reduce TiO_2 la TiC și wolfram).

Carbura WC se prezintă ca o pulbere cristalină cenușie-albastră, cristalizează în sistemul hexagonal, paramagnetică cu temperatura de topire de 2600°C, devine supraconductor la 1,3 K. Nu este atacată de acizi sau amestec, de HNO_3 și HF, reacționează la cald cu diverși oxizi metalici (Fe_2O_3, MnO_2 TiO_2) formînd carburi ternare sau formează soluții solide cu TiC și TaC, cu domeniu mare de omogenitate. Remarcăm că în sistemul TaC-WC se produce o creștere a durității ceea ce determină aplicații în tehnică.

Problema carburilor de wolfram este foarte importantă în ce privește natura oțelurilor speciale și a aliajelor extradure. Toate proprietățile speciale ale oțelurilor speciale sînt determinate de prezența uneia din formele carburilor de W, care se poate găsi nu numai sub formă binară, ci și sub formă de carburi ternare de W și Fe. Deci, WC este constituentul principal al aliajelor dure refractare. Aliajele supradure conțin WC-Co-TiC și servesc la perforarea materialelor metalice dure, în industria minieră și trefilarea materialelor metalice. Oțelurile speciale conțin carburi ternare de Fe și W de diferite tipuri: FeWC, Fe_2W_2C, Fe_3W_3C, Fe_4W_2C etc. Toate aceste aliaje au fost denumite „*widia*."

Sistemul W-Si a fost studiat pentru prima oară în 1951, indicîndu-se diagrama termică. Diagrama pune în evidență doi compuși WSi_2 și W_3Si_2 (fig. 15.36).

În ultimul timp s-au reluat aceste cercetări confirmîndu-se trei siliciuri ale wolframului; W_3Si, W_5Si_3 și WSi_2. Metodele de obținere ale siliciurilor de wolfram au la bază sinterizarea unui amestec de W și Si, la temperatura de 1000—1200°C, sub presiune și în atmosferă de argon, descompunerea $SiCl_4$

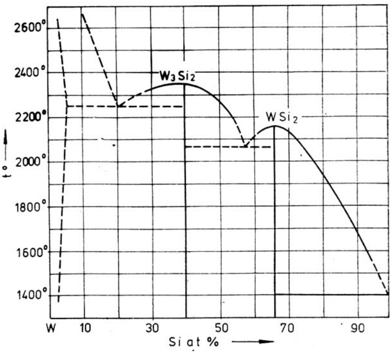


Fig. 15.36. Diagrama W — Si.

în prezență de hidrogen pe spire incandescente de wolfram și prin reducerea aluminotermică a amestecului de WO_3 și SiO_2.

Disiliciura, WSi_2 se prezintă sub formă de prisme hexagonale albastre-cenușii strălucitoare, cristalizează în rețea tip $MoSI_2$, temperatura de topire este 2160°C, microduritatea de 1090 kg/mm² devine supraconductor la 1,2 K. Se oxidează în curent de oxigen, prin clorurare se transformă la 450°C în WCl_6 și $SiCl_4$, nu reacționează cu acizi minerali și se dizolvă în amestec de HNO_3 și HF sau în topituri de hidroxizi alcalini.

Siliciura de tipul W_5Si se aseamănă cu aliajele, cristalizează în rețea tip β-W, atomii de siliciu ocupă colțurile cubului și centrul.

De curînd s-a pus în evidență și siliciura de tip W_5Si_3 ce cristalizează în rețeaua structurală W_5Si_3 indicată în figura următoare (fig. 15.37).

15.3.5.6. **COMPUȘI CU BORUL**

În sistemul W-B s-au pus în evidență patru faze (W_2B, WB, W_2B_5, WB_4), folosind analiza röntgenografică (fig. 15.38), precum și eutecticul W-W_2B la 2650 ± 50°, la 20 at. B%, eutecticul W_2B-WB la 2600 ± 50°, la 40 at. B%.

— *Faza* γ — pătrată, obținută pură pentru 33 atom B%, corespunde la W_2B.

— *Faza* δ — pătrată, omogenă între 48—51 atom B%, corespunde la WB.

— *Faza* ε — hexagonală, omogenă între 66,6 și 68 atomi B% corespunde la W_2B_5.

— *Faza* monoclinic, în jur de 80 atomi de B% corespunde la WB_4.

La prepararea borurilor de wolfram se folosește în general, reacția dintre metal și bor sau compușii lor; sinteza directă, reducerea WO_3 și B_2O_3 cu Al, electroliza sărurilor topite, depunerea borurei pe filament de W prin

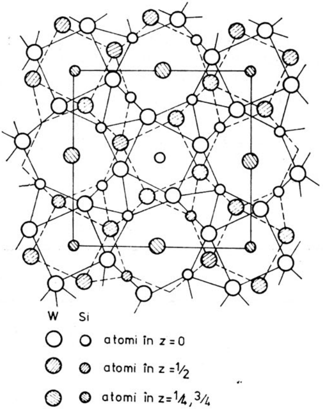


Fig. 15.37. Structura W_5Si_3.

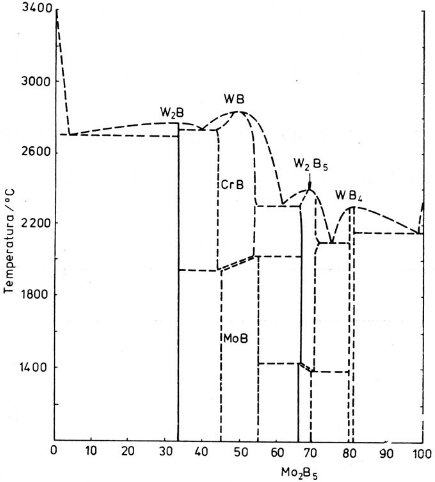


Fig. 15.38. Diagrama W – B.

acțiunea unui amestec de vapori de WCl_6 și BCl_3 în atmosferă de hidrogen. Borurile de wolfram au densități cuprinse între 13—15,3 g·cm^{-3}, microdurități între 2700—3750 kg/mm^2, valoarea cea mai mare corespunzînd WB, temperaturi de topire destul de ridicate (2300—2860°C), căldurile de formare variază între 22—45 kcal·mol^{-1}, astfel valoarea minimă corespunde WB, urmează W_2B, valoarea maximă corespunde pentru W_2B_5.

În tabelul alăturat dăm tipurile și structurile celor patru boruri identificate (tabelul 15.11).

Tabelul 15.11

Boruri ale wolframului

Tipul	Formula	Tipul de structură	Sistemul	Distanța B—B (Å)
Atomi de bor izolați	W_2B	$CuAl_2$	pătratic	2,10
Lanțuri simple de bor	WB	MoB	pătratic	2,80
		MoB	ortorombic	
Straturi de bor planare și hexagoane pliate	W_2B_5	Mo_2B_5	hexagonal	1,72—1,85
Schelete de atomi de bor	WB_4	MnB_4	monoclinic	1,66—1,91

Borurile de wolfram se prezintă ca pulberi cenușii, nu sînt atacate de HCl, sînt atacate însă la cald de H_2SO_4 și HNO_3; se dizolvă ușor în HF și apă regală. W_2B trece în WB în prezență de cărbune, iar metalele Ti, Ta și Zr o reduc la metal.

Wolframul formează sisteme ternare de tipul W_2CrB_2, de tip U_3Bi_2, distanța B-B de 1,73 Å. Literatura nouă indică carburi mixte de tipul W_2B_2C sau W_2BC.

15.3.5.7. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Wolframul formează halogenuri, pseudohalogenuri și oxohalogenuri în diverse trepte de valență de la (II)—(VI) (tabelul 15.12).

Tabelul 15.12

Halogenuri și oxohalogenuri ale wolframului

(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
$(WX_2)_6$ (X = Cl, Br, I) $[W_6X_8]^{4+}$ (X = Cl, Br)	$[WF_4]^-$ $[W_2X_9]^{3-}$ (X = Cl, Br)	WX_4 (X = F, Cl, I) WOX_2 X = F, Cl, Br	$(WF_5)_4$ WX_5 (X = Cl, Br) $[WX_6]^-$ $[WF_8]^{3-}$ WOX_3 (X = Cl, Br) $WSCl_3$ $[WOX_5]^{2-}$ (X = F, Cl, Br) $[WOX_4]^-$ (X = Cl, Br)	WX_6 [X = F, Cl, Br] WF_5Cl $WOCl_{4-x}Br_x$ WOX_4 WSX_4 WO_2X_2 (X = F, Cl, Br, I) $[WO_2F_3]^-$ $[WO_2F_4]^{2-}$ $[WO_3F_3]^{3-}$ $[WF_8]^{2-}$

Dihalogenurile de wolfram sînt similare cu cele ale molibdenului, dar sînt mai puțin studiate (1965).

Diclorura de wolfram $(WCl_2)_6$ se obține prin reducerea WCl_3 cu diferiți reducători (H_2, M_xHg_y, Al) și prin disocierea termică a WCl_4 în atmosferă de CO_2. Compusul amorf cenușiu $[W_6Cl_8]Cl_4$ este higroscopic, greu fuzibil, nevolatil, se descompune peste 627°C, se comportă ca un reducător față de apă, acizi halogenați, cu eliminare de hidrogen.

$$[W_6Cl_8]Cl_4 + 12H_2O \longrightarrow 6WO_2 + 12HCl + 6H_2$$

Hexamerul diclorurii de wolfram dă reacții de substituții, menținîndu-se unitatea structurală $[W_6Cl_8]^{4+}$, de exemplu $[W_6Cl_8]X_4$ unde $X = NO_3$, $1/2SO_4$. La tratarea cu acid clorhidric concentrat a W_6Cl_{14} se formează cristale galbene ale acidului $(H_3O)_2[W_6Cl_{14}] \cdot 6H_2O$. Prin pierderea apei de cristalizare se formează compusul anhidru, cît și săruri, de exemplu $(Me_4N)_2[(W_6Cl_8)Cl_6]$, izomorf cu compusul analog al molibdenului.

Hexamerul dibromurii de wolfram se prepară prin reducerea WBr_5 cu hidrogen, la 450°C. Compusul $[W_6Br_8]Br_4$ se prezintă sub formă de cristale aciculare albastru-închis, care se descompun în componente la încălzire, prezintă caracter reducător, descompunînd apa cu eliminare de hidrogen. La tratare cu HBr conc. a acidului $H_2[W_6Cl_{14}] \cdot 8H_2O$ se separă cristale galben-brun ale acidului $H_2[W_6Br_8Cl_6] \cdot 2H_2O$ de la care se cunosc săruri ale metalelor alcaline și de *oniu*$\cdot$ W_6Br_{12} reacționează cu brom în vacuum formîndu-se produșii: α-W_6Br_{18} (80—82°C), β-W_6Br_{18} (98—100°C), W_6Br_{16} (130—140°C). Toți acești compuși se descompun termic în W_6Br_{14} și de asemenea reacționează cu soluții de HBr formîndu-se $W_6Br_{12} \cdot 2H_2O$.

Structurile tuturor acestor compuși conțin unitățile W_6Br_8 legate prin punți de brom, studii de raze X pe monocristal, au permis determinarea distanțelor W-W (2,64 Å), W-Br (2,58 Å).

Hexamerul diiodurii de wolfram $(WI_2)_6$, se obține prin trecerea vaporilor de iod peste pulbere de wolfram, încălzită la 950°C, prin disocierea termică a WI_4 și prin reducerea WO_3 cu HI la 450°C.

Compusul amorf brun $[W_6I_8]I_4$ este greu solubil în apă rece, alcool, sulfură de carbon, se dizolvă în hidroxizi alcalini. Compusul are propietăți reducătoare, descompunînd apa cu eliminare de hidrogen. Stabilitatea termică este scăzută eliminînd iod și separare de WO_3. Starea de valență trei pentru W nu este caracteristică, se cunosc numai halogenuri complexe de forma generală: $M_3[W_2Cl_9]$ (M = H^+, Na^+, K^+, Rh^+, Cs^+, NH_4^+, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. După *Olsson* acest ion complex al W (III), $W_2Cl_9^{3-}$ se poate obține pe două căi: reducerea electrolitică a soluțiilor de wolframați alcalini în mediu de HCl conc. sau reducerea chimică cu amalgam de zinc, de plumb sau cadmiu. Acidul $H_3[W_2Cl_9]$ se obține în soluție prin acțiunea HI asupra sării $Tl_3[W_2Cl_9]$, soluția are un caracter puternic acid și este de culoare verde. Sărurile corespunzătoare sînt diamagnetice sau slab paramagnetice 0,46 MB, se oxidează la aer, sînt solubile în apă, iar la cald reduc apa cu degajare de H_2 și formare de compuși ai wolframului în treaptă de valență superioară. Anionul $W_2Cl_9^{3-}$ este format din 2 octaedri de WCl_6 cu o față triunghiulară comună constituită prin 3 atomi de clor; fiecare atom de wolfram este înconjurat de 6 atomi de clor la distanțe egale de 2,46 Å.

Se cunosc și compușii respectivi cu brom $M_3[W_3Br_9]$. Prin acțiunea HF asupra $M_3[W_3Cl_9]$ se obțin fluorurile complexe ale W (III) de tipul $M[WF_4]$ care ar deriva de la WF_3 ipotetică.

Halogenurile W(IV) WX_4. Se obțin în general prin reducerea compușilor de W (VI).

Tetrafluorura de wolfram, WF_4 rezultă prin reducerea cu benzen a WF_6, la 110°C. Compusul se prezintă ca un solid brun-roșcat, higroscopic, hidrolizează în soluții alcaline la cald, se oxidează cu formare de WO_3 și se descompune în elemente prin încălzire în vid la 800°C.

Tetraclorura de wolfram, WCl_4 se formează fie prin clorurarea cu CCl_4 a WO_2 la 250°C, fie prin reducerea cu H_2 sau Al a WCl_6, la temperatura de 475°C.

Cristalele cenușii de WCl_4 sînt higroscopice, greu fuzibile, nevolatile, se descompun hidrolitic, la încălzire în absența aerului, peste 475°C se descompun în WCl_5 și W_6Cl_{14}, iar în atmosferă de H_2 se reduc la wolfram metalic.

Încălzirea unui amestec de WCl_6 și KI în exces, la 130°C conduce la cristale roșii de $K_2[WCl_6]$ cu structură octaedrică. Reducerea wolframaților, în HCl, conduce la $M_2[WCl_5OH]$. Prin acțiunea piridinei asupra $K_2[WCl_6]$ se formează un compus oranje de forma WCl_4Py_2, cu un moment magnetic corespunzător la 2 electroni impari.

Tetraiodura de wolfram, WI_4 rezultă prin reducerea la cald cu HI a WCl_6, în tub închis. Compusul rezultat se prezintă sub formă de cristale negre, greu fuzibile, greu solubile în apă, se solvă în *Et*OH absolut, se descompune în apă caldă suferind hidroliză lentă; în vid, la încălzire, se descompune în componente.

Cianurile complexe ale W (IV) se pot obține prin oxidarea compușilor de W (III) sau prin reducerea compușilor de W (V) în prezență de cianuri alcaline sau prin reacții de substituție, în cazul clorurilor complexe respective al W (IV). Sărurile acidului $H_4[W(CN)_8]$ sînt frumos cristalizate, de culoare galben-roșcat, diamagnetice. În soluție apoasă ionul $[W(CN)_8]^{4-}$ este oxidat la $[W(CN)_8]^{3-}$ de către apă de clor, HNO_3, $KMnO_4$ etc.

Oxohalogenurile wolframului (IV) sînt de tipul general WOX_2 (X = F, Cl, Br). Astfel prin acțiunea HF asupra WO_2, la 600°C rezultă WOF_2 foarte rezistentă față de acizi și hidroxizi alcalini.

Oxoclorura de wolfram (IV) s-a preparat prin reducerea $WOCl_4$ cu $SnCl_2$, în vacuum, la temperatura de 240°C. $WOCl_2$ este brună și stabilă în aer. S-a preparat prin bromurarea unui amestec de W și WO_3; reactanții mai întîi se încălzesc la 450°C, apoi bromul atacă oxidul de wolfram la 580°C.

Halogenuri de wolfram (V). Pentafluorura de wolfram (V), WF_5 s-a preparat recent prin reacția dintre WF_6 și wolfram la temperaturi înalte (773—1073 K) depunîndu-se sub forma unui produs galben. La temperatura camerii se descompune după reacția:

$$2\ WF_5 \longrightarrow WF_6 + WF_4$$

WF_5 este izostructurală cu MoF_5 în stare solidă și pare să fie tetrameră în fază de vapori, precum și în soluții de CCl_3F . WF_5 a fost bine studiată și caracterizată

$$\Delta H^0_{298}(WF_5)(s) = -346{,}1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{subl.}_{298}(WF_5)_4 = 23{,}4 \text{ kcal} . \text{mol}^{-1}$$

Pentaclorura de W (V), WCl_5 se obține prin descompunerea termică a WCl_6 sau reducerea WCl_6 cu H_2 sau mai bine cu tetracloretilenă la 100°C, din ultima metodă produsul fiind liber de impurități, se prezintă sub formă de cristale verde închis, ce se topesc la 248°C, higroscopice, se descompun în apă cu separare de $WOCl_3$, iar la încălzire în aer, rezultă $WOCl_4$.

La bromurarea directă a pulberii de wolfram cu vapori de brom, la 800°C, în absența aerului și umidității, cît și la reducerea WCl_6 cu HBr uscat, în tub închis, se formează cristale brune-negre de WBr_5. Produsul este solubil în E*t*OH, CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6 sau în hidroxizi alcalini; în contact cu apa formează $WOBr_3$, la încălzire în aer separă WO_2Br_2, iar în prezența acizilor oxidanți se formează WO_3.

În ultimul timp s-au făcut studii interesante privind *oxohalogenurile* de W (V) de tipul WOX_3. Astfel $WOCl_3$ se prepară în tub închis prin reducerea $WOCl_4$ la 100°C cu Al ($AlCl_3$ formată se îndepărtează prin sublimare) sau prin încălzirea WCl_5 cu Sb_2O_3. De asemenea $WOBr_3$ se poate obține prin bromurarea unui amestec de W și WO_3 cu cantități stoichiometrice de brom, la temperatura de 450°C sau printr-o metodă similară și amintită mai sus la încălzirea WBr_5 cu Sb_2O_3.

Oxotrihalogenurile de W(V) sînt foarte sensibile la umiditate și se descompun termic diferit după natura halogenului. Fowles și colab. au arătat de curînd schemele de descompunere termină, devedind stabilitatea deosebită a produsului $WOCl_2$ față de $WOBr_2$ care trece în WO_2Br_2.

$$2WOCl_3 \longrightarrow WOCl_4 + WOCl_2$$

$$3WOBr_3 \longrightarrow WOBr_4 + WO_2Br_2 + WBr_3$$

WO_2I se obține prin încălzirea în vacuum a WO_2I_2 sau direct prin reacția:

$$W + 2WO_3 + 1{,}5\ I_2 \longrightarrow 2\ WO_2I$$

Între oxohalogenuri putem aminti și bronzuri ale oxofluorurilor de W(V) de tipul $WO_{3-n}F_n$ cu structura WO_3 în cazul cînd n este foarte mic.

În clasa tiohalogenurilor de W(V) s-a indicat de curînd formarea $WSCl_3$, în reacția dintre WCl_5 și Sb_2S_3 la încălzire, la 150°C. Produsul este ușor hidrolizabil.

Halogenurile și oxohalogenurile complexe ale W(V) sînt de tipul: $M[WX_6]$, $M_2[WOX_5]$ și $M[WOX_4]$ unde X = F, Cl, Br.

Hexafluorowolframatul (V) se poate obține prin reacția:

$$W(CO)_6 + MI + IF_5 \longrightarrow M[WF_6] + 6CO$$

$$M = Na^+,\ K^+,\ Rb^+,\ Cs^+$$

unde IF_5 funcționează și ca agent fluorurant și ca solvent; din această reacție s-a izolat și $K_3[WF_8]$ dar care nu a fost caracterizat.

În reacțiile dintre WCl_5 sau WBr_5 cu Et_4NX în CH_2Cl_2 s-au putut separa săruri de culoare verde ce conțin ionii WCl_6^- și respectiv WBr_6^-. Sărurile verzi MWCl trec la încălzire (330°C) în săruri de culoare roșie M_2WCl_6 ale W(IV).

Oxohalogenowolframații (V) se pot forma prin reducerea electrolitică a soluțiilor acidulate cu $HX (X = F, Cl, Br)$ ale wolframaților, folosind catodă de mercur, obținîndu-se soluții colorate în funcție de natura halogenului, ce conțin anionii de tipul $[WOX_5]^{2-}$, $[WOX_4]^-$ și $[WOX_4(H_2O)]^-$; soluțiile acide sînt stabile în aer, hidrolizează în timp prin diluarea soluțiilor. La tratarea acestor soluții cu săruri ale metalelor alcaline sau diferite amine organice se obțin compuși stabili de culoare verde sau albastru, respectiv brune, $M_2[WOCl_5]$, $M[WOCl_4]$, $M[WOCl_4(H_2O)]$ și respectiv $M_2[WOBr_5]$ sau $M[WOBr_4]$ Toți acești compuși sînt paramagnatici. În cazul K_2WOF_5 s-au făcut studii RPE, din păcate determinările pe monocristal la 77 K nu au arătat o structură hiperfină.

Octacianowolframații (V) conțin ionul $[W(CN)_8]^{3-}$ ce se realizează prin oxidarea cu $KMnO_4$ a soluțiilor de $K_4[W(CN)_8]$ acidulate cu H_2SO_4. Sărurile $M_3[W(CN_8)]$ unde $M = Na^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+$ sînt colorate în galben, se reduc ușor sub acțiunea luminii, cu HI, H_2S sau SO_2.

Halogenurile de W(VI). Spre deosebire de molibden, unde singura hexahalogenură cunoscută este MoF_6, la wolfram se cunosc toate halogenurile, WX_6.

Hexafluorura de W se obține direct prin fluorurarea pulberii de wolfram, la temperatura obișnuită sau acțiunea unor compuși fluorurați (HF, AsF_3, SbF_5) asupra WCl_6 într-o instalație de platină. Din aceste reacții se obține un produs volatil (se lichefiază la 19,5°C) care fumegă în aer, diamagnetic, de simetrie octaedrică, atacă sticla în aer umed. Soluțiile WF_6 în diferiți solvenți organici prezintă culori variate (roșu, violet, brun) cu formare de compuși cu transfer de sarcină. Se comportă ca un acid Lewis, formîndu-se compuși de adiție: $WF_6 \cdot 4NH_3$, $WF_6 \cdot 3\,py$, $WF_6 \cdot NMe_3$ și $WF_6 \cdot PMe_3$ etc., confirmate prin ^{19}F. rmn. Reacționează cu SO_2 formîndu-se $WF_4(SO_3F)_4$; iar cu Me_2O sau $(Me_3Si)_2O$ se formează $WOF_4 \cdot OMe_2$ sau respectiv $WOF_4 \cdot (Me_3Si)_2O$. Hexafluorură de wolfram reacționează încet și incomplet cu NaF pentru a da produse cristaline de tipul $WF_6 \cdot 2NaF$, care conține anionul octacoordinat $[WF_8]^{2-}$.

Puterea oxidantă slabă a WF_6 față de MoF_6 este ilustrată prin reacția față de $N_2H_6F_2$ în HF anh. În timp ce MoF_6 formează compusul $N_2H_6(MoF_6)$, WF_6 nu reacționează; este puțin reactivă față de cloruri covalente sau ionice pentru a da reacții de schimb sau de oxido-reducere.

Prin reacția $W(CO)_6$ cu IF_5 (ca mediu de reacție) în prezență de KI se obține compusul K_2WF_8. Similar, speciile WF_7^- s-au format prin interacția WF_6 cu NOF și NO_2F cu formarea de săruri ce conțin cationii NO^+ și NO_2^+.

Hexaclorura de W, WCl_6 se obține prin clorurarea directă a pulberii de wolfram, încălzit la 300°C și prin acțiunea vaporilor de CCl_4 asupra WO_3, la 300°C, în absența aerului sau a vaporilor de apă

$$WO_3 + 3CCl_4 \longrightarrow WCl_6 + 3COCl_2 + 163 \text{ kcal}$$

Se prezintă sub formă de cristale cubice albastre-violet, ușor volatile se topesc la 284°C și fierb la 346,7°C) sub formă de monomeri. Este solubilă în diferiți solvenți organici (CS_2, CCl_4, alcool și eter). Este ușor solubilă la rece în apă cu care reacționează încet, formîndu-se $WOCl_4$, WO_2Cl_2, iar în apă caldă trece repede în acid wolframic. Sub acțiunea hidrogenului sau a acizilor halogenați se transformă în halogenuri ale wolframului în trepte inferioare de valență. Este redusă de aminele primare pentru a forma amido complecși în stări inferioare de valență. Se păstrează în vase perfect închise și este folosită drept catalizator la descompunerea acidului clorosulfonic, în diverse reacții din domeniul chimiei organice.

Fowles și colab. au indicat că unele halogenuri de W(VI) sau (V) reacționează cu CCl_3CN, cu oxidarea metalului concomitent:

$$WCl_6 \text{ sau } WCl_5 + CCl_3CN \longrightarrow WCl_6 \cdot 2\,CCl_3CN \text{ (monomer)}.$$

Hexabromura de wolfram se prepară prin trecerea vaporilor de brom diluați cu azot, peste pulbere de wolfram metalic, încălzit la 600°C. Se prezintă sub formă de cristale aciculare negru-albastru, fumegă în aer, se topesc la 309°C și se descompun termic peste 400°C; se dizolvă în diverși solvenți organici cu formare de soluții roșu-violet.

Halogenurile mixte de W(VI) sînt de tipul general $WF_{6-n}X_n$ ($n = 1-5$) sau $WCl_{6-n}X_n$($n = 1-3$), iar X = Cl, Br, OR și NEt_2. Astfel, clorofluorurile se prepară prin fluorurarea controlată cu fluor, iar WF_5OR se formează din WF_6 și $(RO)_2SO$, unde R = Me. Calea generală pentru a obține fluorurile substituite este prin înlocuirea atomilor de fluor din WF_6 cu diverși substituenți (X = OMe, OPh, NEt_2) folosind Me_3SiX. Mecanismul nu este cunoscut, dar se bazează pe formarea legăturilor puternice Si—F. Fluorurile mixte au structuri octaedrice conform spectrelor RMN, iar studii cu microunde arată o simetrie C_{4v} cu distanțe egale W—F. S-au pus în evidență toți izomerii posibili din seria „*cis*" și „*trans*" în cazul $WF_{6-n}Cl_n$. Prin spectrele ^{19}F-RMN s-a observat că la temperatura camerei se pot produce redistribuiri în cazul WF_4Cl_2. Compusul se descompune termic în WF_5Cl, WF_3Cl_3, „*cis*" și „*trans*" WF_2Cl_4 și $WFCl_5 \cdot WF_5Cl$ se obține din WF_6 și $TiCl_4$ la 5°C. Din spectrele Raman și IR s-a constatat că WF_5Cl se prezintă ca monomer și în fază de vapori și în fază solidă. Se cunosc și WBr_3Cl_3 și WBr_4Cl_2 instabili.

Oxohalogenuri ale W(VI) sînt compuși moleculari volatili de tipurile WOX_4 și WO_2X_2.

Oxofluorura WOF_4 se prepară prin fluorurarea cu (F_2, PbF_2 sau CrF_2) a wolframului ușor oxidat la suprafață sau asupra WO_3 și prin acțiunea HF asupra $WOCl_4$ (la −20°C).

Oxofluorura WOF_4 se prezintă sub formă de cristale incolore, volatile, se topesc la 110°C, se descompun hidrolitic în apă caldă cu degajare de HF, greu solubilă în CCl_4 sau CS_2 și ușor solubilă în $CHCl_3$ sau EtOH absolut.

În ultimul timp datorită rolului important jucat de oxohalogenurile metalelor tranziționale în general și în special al wolframului, în transportul chimic la temperaturi ridicate, se dă o mare atenție studiilor structurale în fază de vapori și proprietăți lor termodinamice. Compusul WOF_4 și apoi WO_2F_2 au fost identificate prin spectrometria de masă, la temperaturi ridi-

cate 873—973 K, în reacția dintre WO_3 și C_2F_2. Astfel, dacă literatura indică dubii asupra existenței compusului WO_2F_2, s-a putut totuși în ultimii ani să se determine căldura de formare standard pentru compusul WO_2F_2 în fază gazoasă (— 215 kcal, mol^{-1}).

Tetramerul $(WOF_4)_4$ a fost detectat și în vaporii obținuți prin topirea amestecului de WO_3 și fluorurile metalelor alcaline, constatîndu-se prezența punților de oxigen și grupările W = O. Compusul WOF_4 nu este izostructurală cu $MoOF_4$.

Se cunosc două *oxocloruri* de W(VI), $WOCl_4$ și WO_2Cl_2. Oxoclorura $WOCl_4$ se prepară prin acțiunea Cl_2 asupra wolframului încălzit, în prezență de aer, hidroliza în apă caldă a WCl_6, acțiunea vaporilor de CCl_4, fosgen, SCl_2, PCl_5, amestec de Cl_2 și N_2 sau $SOCl_2$ asupra WO_3 încălzit între 300—500°C, cînd de fapt se obține $WOCl_4$ impurificată cu WO_2Cl_2. Separarea se face ușor deoarece $WOCl_4$ este mult mai volatilă decît WO_2Cl_2. La încălzirea WO_2Cl_2 puternică la 200°C se formează $WOCl_4$ și WO_3.

De curînd, s-a recomandat o nouă metodă și anume prin încălzirea WCl_6 cu WO_3 în tub închis la 150°C, cînd se obține $WOCl_4$ impurificată cu WO_2Cl_2. În SO_2 *(l)* s-a obținut pură $WOCl_4$ prin solvoliza WCl_6 în tub închis.

Oxotetraclorura de wolfram se prezintă sub formă de cristale aciculare roșii strălucitoare, ce se topesc la 209°C, fierb la 233° (se purifică prin sublimare în vid) foarte reactivă, hidrolizează violent în apă caldă, solubilă în CS_2 sau în S_2Cl_2, se reduce la wolfram metalic în atmosferă de hidrogen. În baza spectrelor IR și Raman s-a dovedit că vaporii de $WOCl_4$ sînt monomeri, cu simetrie C_{4v}, cu structură de piramidă pătrată. Combinația WO_2Cl_2 se prezintă sub formă de cristale galbene, ce se topesc la 265°C, sublimă înainte de a se topi. Structura cristalelor de WO_2Cl_2 dovedește existența unei punți duble de oxigen, atomii de clor terminali fiind în acelaș plan. Oxoclorura WO_2Cl_2 nu este așa de reactivă ca $WOCl_4$, hidroliza sa are loc foarte încet în apă caldă.

Prin acțiunea WO_2Cl_2 asupra WCl_6 la cald rezultă $WOCl_4$. În aer WO_2Cl_2 este mai stabilă decît $WOCl_4$.

Oxobromurile de W(VI) sînt de asemenea de 2 tipuri, $WOBr_4$ și WO_2Br_2; tetrabromura $WOBr_4$ se obține prin încălzirea în tub închis la 150°C a unui amestec de WBr_6 și WO_3:

$$2WBr_6 + WO_3 \longrightarrow 3WOBr_4$$

Se prezintă sub formă de cristale brune-negre, higroscopice, se topesc la 277°C, fierb la 327°C și se descompun în aer. Dioxobromura WO_2Br_2 se obține sub formă de cristale roșii la trecerea unui amestec de Br_2 și O_2 peste wolfram metalic, încălzit la 700—800°C. Sub acțiunea căldurii se descompune în WO_3 și $WOBr_4$.

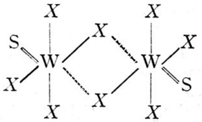
Dioxoiodura WO_2I_2 s-a obținut prin încălzirea wolframului cu WO_3 în exces de iod, la temperatura de 300°C. Se prezintă sub formă de paiete cu lustru metalic, cristalizează în sistemul monoclinic. Prin încălzire în vacuum la 200°C WO_2I_2 pierde iod, formîndu-se WO_2I.

Oxohalogenurile mixte ale W(VI) semnalate în literatură sînt de tipul general $WOCl_{4-x}Br_x (x = 1-3)$. Astfel $WOCl_3Br$ se obține prin acțiunea bromului asupra $K_3W_2Cl_9$:

$$K_3W_2Cl_9 + Br_2 \longrightarrow WCl_3Br_2 \xrightarrow{O_2} WOCl_3Br$$

De curînd s-a dovedit că $WOCl_3Br$ este un compus unitar și nu un amestec de $WOCl_4$ și $WOBr_4$. Compusul $WOCl_2Br_2$ se obține prin interacția $WOCl_4$ și PBr_5, în soluție de CCl_4. Compusul sublimă la 150°C și este izostructural cu $WOCl_4$. Compusul $WOClBr_3$ se obține prin reducerea cu aluminiu a $WOCl_2Br_2$. Din această reacție rezultă și $W_2O_2Cl_3Br_3$.

Tiohalogenurile, $WSX_4 (X = Cl, Br)$ se obțin prin reacția dintre WX_6 și Sb_2S_3 la 20°C sau cu sulf la 120°C. Structura este dimeră, cu punți de halogen:



Oxohalogenurile complexe ale W(VI) conțin anionii: $[WO_2X_4]^{2-}$, $[WO_2F_3]^-$ și $[WO_3F_3]^{3-}$.

Fluorooxowolframații se obțin în general prin acțiunea HF asupra wolframaților și se prezintă sub formă de cristale incolore, solubile în apă în cazul sărurilor metalelor alcaline și amoniu, cît și alcalino-pămîntoase. Ionul $[WO_2F_4]^{2-}$ are configurația *cis* în soluție apoasă și în stare cristalină, pe baza spectrelor ^{19}F–RMN și a spectrelor Raman. În mediu de DMSO s-a pus în evidență și compusul $[WO_2F_2(DMSO)_2]$ cu specii monomere ce conține gruparea WO_2 în *cis*. Există puține informații privind anionul $[WO_3F_3]^{3-}$ atît cu configurația *cis*, cît și *trans*.

Clorooxowolframații de tipul $M_2[WO_2Cl_4]$ unde M = Rb, Cs, NH_4, NR_4, se obțin prin interacția WCl_6 cu MCl în soluții concentrate de HCl. După 48 ore de agitare, se filtrează produsul format și se spală cu $SOCl_2$. Compușii separați prin această metodă conțin legătura WO_2, cei doi atomi de oxigen fiind în poziție *trans*, lucru dovedit pe baza spectrelor IR (două picuri la 925 și respectib la 885 cm^{-1}).

În soluțiile apoase de fluoruri complexe ale W(VI) la adăugare de H_2O_2 s-a pus în evidență prin spectrele ^{19}F–RMN ionul peroxofluorowolframic, $[WO(O_2)F_{4-n}(H_2O)_n]^{(n-2)}$.

15.3.5.8. **SĂRURI ALE OXOACIZILOR**

Comparativ cu molibden, se cunosc un număr redus de săruri ale oxoacizilor cu wolfram. S-a indicat un acetilacetonat al oxowolframatului (VI), cît și săruri ale anionului $[WO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ obținut prin reducerea soluției de WO_4^{2-} în prezența acidului oxalic. Acest anion acționează ca intermediar în sinteza altor specii ale W, ca oxohalogenuri sau octocianowolframați.

15.3.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Wolframul formează compuși coordinativi cu legături π, de tipul $W(CO)_6$, $[W(CO)_5X]^-$, $[\pi-C_5H_5W(CO)_3Cl]$, $[W\ diars\ (CO)_4I]^+$ și $[W\ \textit{diars}\ (CO)_3Br_2]^+$.

Hexacarbonilul de wolfram, $W(CO)_6$ se obține prin acțiunea bromurii de fenil magneziu saturată cu oxid de carbon, asupra WCl_6, acțiunea directă a CO la 200 atm presiune asupra pulberii fine de wolfram în prezență de fier sau cupru, precum și prin acțiunea CO asupra $K_3[W_2Cl_9]$ la presiune mică, în prezență de fier sau cupru. Se prezintă hexacarbonilul de wolfram sub formă de cristale rombice incolore, care sublimă la 50°C, se descompun peste 100°C, nu reacționează cu apa sau acizi diluați, se descompune sub acțiunea HNO_3 fumans.

Studiile de difracție de electroni au stabilit că cele 6 grupe CO sînt plasate în vîrfurile unui octaedru regulat ce are în centru atomul de wolfram. La tratarea $W(CO)_6$ cu soluții de KOH în etanol se obțin săruri ce conțin anionul $[WH(CO)_5]^-$, care sub acțiunea acizilor trec în hidrura volatilă $H_2W(CO)_5$ ce tinde să se dimerizeze conducînd la $[H_2W_2(CO)_{10}]$.

Între derivații hexacarbonilului de wolfram amintim: $(\pi-C_5H_5)_2W_2(CO)_6$, $C_6H_6W(CO)_3$, $(\pi-C_5H_5)_2WCl_2$, $W(CO)_4py_2$, $W(CO)_3py_3$, $W(CO)_4dpy$.

Wolframul formează în prezență de monoxid de azot compuși din seria $W(NO)_2Cl_2L_2$, compuși ai W(O) ce conțin NO^+.

Compușii coordinativi ai W(II), d^4, sînt de tipul $\pi-C_5H_5W(CO)_3R$(R= = Cl, H, CH_3), precum și $[W(CO)_2\ \textit{diars}_2I]I$. Prin oxidarea speciilor W(II) cu brom s-a obținut numai un cation complex al W(III), d^3 heptacoordinat de tipul $[W(CO)_3\ (\textit{diars})Br_2]^+$, cu $\mu_{eff} = 1{,}54$ MB.

Sărurile de W(IV), d^2 de forma WCl_4py_2Cl se pot obține prin acțiunea piridinei asupra K_2WCl_6, au un moment magnetic ce corespunde la doi electroni impari, prezentînd proprietăți antiferomagnetice.

Cel mai important complex al W(IV) este $M_4[W(CN)_8]$ specie stabilă din punct de vedere termic, în mediu acid s-a caracterizat acidul liber $H_4[W(CN)_8]\cdot 6\ H_2O$. Compușii cordinativi ai W(V), d^1 sînt într-un număr foarte redus. Hexafluorowolframații conțin ionul $[WF_6]^-$ bine caracterizat din punct de vedere fizico-chimic. Literatura de specialitate indică și prezența anionului $[WF_8]^{3-}$, asupra cărei constituții sînt încă discuții. Compușii W(VI), d^0 conțin fluor sau oxigen ca liganzi. Astfel se cunosc compușii de tipul MWF_7 și M_2WF_8 ce conține speciile de anioni $[WF_7]^-$ și $[WF_8]^{2-}$, precum și $[WO_2Cl_4]^{2-}$.

16

GRUPA VII B
(Mn, Tc, Re)

Caractere generale. Elementele mangan, techneţiu şi reniu, metale tranziţionale, constituie grupa VII B. Analiza spectrelor de emisie a acestor elemente, în stare normală, neexcitată, dovedeşte existenţa pe orbitalele exterioare a 5 electroni de tip *d* şi 2 electroni *s*; cei şapte electroni de valenţă sînt disponibili în formarea de legături, starea de valenţă maximă fiind (VII).

Din spectrele optice s-au determinat primele potenţiale de inonizare între 7,40—7,87 eV (vezi tabelul 16.1) cu constante fizice caracteristic metalelor tranziţionale. Putem semnala cîteva asemănări formale între Re şi Tc,

Tabelul 16.1

Proprietăţi fizice ale elementelor din grupa VII B

Element / Proprietate	Mangan Mn	Techneţiu Tc	Reniu Re
Numărul atomic	25	43	75
Masa atomică	54, 938	98, 918	186, 22
Compoziţia izotopică	50, 51, 52 54, 55, 56	99, 97, 96, 95, 93, 94, 92, 98 101, 100, 107 102	187, 185, 186 188, 189, 184
Configuraţia electronică	$[Ar]3d^54s^2$	$[Kr]\ 4d^55s^2$	$[Xe]\ 5d^56s^2$
Structura cristalină	α-Mn cubic β-Mn cubic γ-Mn tetragonal cu feţe centrate	hexagonal compact	hexagonal compact
Volumul atomic la 20°C ($cm^3.atom.g^{-1}$)	7,45	8,60	8,85
Densitatea la 20°C ($g.cm^{-3}$)	α-Mn 7,44 β-Mn 7,29 γ-Mn 7,21	11,50	21,04

Tabelul **16.1** (continuare)

Element / Proprietate	Mangan Mn	Techneţiu Tc	Reniu Re
Raza metalică (Å)	1,268	1,358	1,373
Raza ionului M^{7+}(Å)	0,46	0,56	0,77
Duritatea (Moh)	5—6	—	7,4
Temperatura de topire (°C)	1260	2150	3180
Temperatura de fierbere(°C)	2150	—	5630
Căldura specifică la 20°C (cal.g^{-1}.$grad^{-1}$	α-Mn 0,114 β-Mn 0,155 γ-Mn 0,120	—	0,0322
Susceptibilitatea magnetică ($\chi_A \cdot 10^{-6}$ u.e.s. la 20°C)	527	270	69
Conductivitatea electrică (Hg = 1)	5,5		3
Electronegativitatea	1,5	1,9	1,9
Energia de ionizare(eV)			
$M \xrightarrow{-e^-} M^+$	7,43	7,28	7,87
$M^+ \xrightarrow{-e^-} M^{2+}$	15,46	15,26	16,60
$M^{2+} \xrightarrow{-e^-} M^{3+}$	33,69	29	26
$M^{3+} \xrightarrow{-e^-} M^{4+}$	53	43	38
$M^{4+} \xrightarrow{-e^-} M^{5+}$	76	59	51
$M^{5+} \xrightarrow{-e^-} M^{6+}$	101	76	65
Potenţiale normale în (E^0) la 25°C(V			
M/M^{2+}	−1,18	+0,24	—
M/M^{3+}	+0,47		−0,3
M^+/M^{2+}	—	—	+0,02
M^{2+}/M^{3+}	+1,51	—	−0,23
M/M^{7+}	+0,781	+0,477	+0,367
M/M^{4+}	+0,115	+0,281	+0,26
M^{4+}/M^{7+}	+1,695	+0,738	+0,51
Răspîndirea elementelor în scoarţa pămîntului(%) (parametri Clark()	0,085	—	1.10^{-7}

pe de o parte și halogeni în stare heptavalentă. În mod special reniu ca și iodul formează heptafluoruri, ceea ce demonstrează numere de coordinație ridicate; de asemenea hexacoordinarea se dovedește în compușii oxigenați, ReO_6^{5-} și IO_6^{5-} sau oxohalogenați, $ReOF_5$ și IOF_5. Oricum, asemănările de acest tip sînt limitate, deoarece la legături participă orbitali diferiți.

Disponibilitatea orbitalilor *d*, la fel ca și în cazul altor elemente tranziționale, explică formarea compușilor organometalici ai reniului și technețiului.

Elementele din gurpa VII B posedă stări de valență între (O) și (VII),

Reniu și technețiu se aseamănă mult din punct de vedere chimic, dar diferă foarte mult de mangan, deși din punct de vedere structural există similitudini în cazul unor compuși (de exemplu dioxizi). Diferența este mult mai marcantă în stabilitatea valențelor: în cazul manganului caracteristic este valența (II), iar pentru reniu și technețiu valențele (IV) și (VII) sînt cele mai frecvente, speciile cationice sînt rar întîlnite, apariția ionilor complecșifiind caracteristică acestor două metale (nu se cunosc compuși binari ai Tc(IV) și Re(IV); iar Re(III) formează halogenuri de tip trimer $Re_3Cl_{12}^{3-}$, cu legături metal-metal. Compușii reniului și technețiului, în stări de valență inferioare sînt stabilizați cu ajutorul liganzilor donori π (grupări carbonil și π-ciclopentadienil) prin aceasta asemănîndu-se cu molibdenul și wolframul.

În starea de valență (IV), technețiu și reniu, au comportare asemănătoare cu alte metale tranziționale din seria 4*d* și 5*d*. Sulfurile se aseamănă cu acele ale molibdenului și wolframului, dar halogenurile complexe sînt mai puțin reactive decît compușii similari ai molibdenului și wolframului, asemănîndu-se cu halogenurile complexe ale metalelor platinice; această relativă inerție poate fi asociată cu diferențele din configurația electronică. Astfel, în toate halogenurile complexe tetravalente ale metalelor tranziționale orbitalele de antilegătură d_y sînt vacante, iar orbitalii de nonlegătură d_ε sînt variat ocupate. În MoX_6^{2-} și WX_6^{2-} unul dintre orbitalii d_ε rămîne neocupat și furnizează un punct de atac pentru moleculele donore (de exemplu apa) conducînd la formarea, intermediar, a unor specii heptacoordinate, urmînd ulterior hidroliza totală. În cazul MnX_6^{2-}, TcX_6^{2-}, ReX_6^{2-} orbitala de nelegătură este ocupată de cel de la treilea electron neîmperechiat, așa încît se explică inerția acestor halogenuri complexe. Considerații similare se pot face și în cazul compușilor metalelor platinice.

Stările de valență (V) și (VI) pentru technețiu și reniu sînt instabile, în soluții apoase, în absența liganzilor donori cum ar fi *o-fenilenbisdimetilarsina* sau ionul *cian*; compușii binari se pot obține numai în solvenți neapoși sau pe cale uscată. De exemplu, ReO_3 se prepară prin reducerea Re_2O_7 cu monoxid de carbon, iar $K_2[TcF_7]$ din TcF_6 și clorură de potasiu în mediu de IF_5. Această comportare este în contrast flagrant cu molibdenul și wolframul, pentru care hexavalența este caracteristică, iar pentavalența deși labilă, compușii respectivi pot fi ușor stabilizați în mediu apos prin complexare.

Caracteristic metalelor technețiu și reniu este formarea de legături $M-H$, cum este cazul hidrurilor complexe, elementele funcționînd heptavalent în ionii ReH_9^{2-} și TcH_9^{2-}, precum și hidruri mixte ce conțin liganzi donori π, $(C_6H_5)_3PReH_3$ și $(\pi-C_5H_5)_2ReH$. Hidrurile complexe ce conțin ionii MH_9^{2-} sînt cazuri unice printre metalele tranziționale în care compușii cu legături $M-H$ pot fi izolați din soluții apoase; în celelalte cazuri se folosesc solvenți

neapoşi; prin formarea de hidruri mixte elementele din grupa VII B se aseamănă cu celelalte elemente tranziţionale din grupele învecinate (VI B şi VIII B).

Mult timp heptavalenţa pusă în evidenţă la techneţiu şi reniu părea a fi unică în chimia elementelor tranziţionale, dar în ultimii ani, studii privind sinteza şi structura unor compuşi ai ruteniului au dovedit heptavalenţa în perrutenaţi şi nu un amestec de Ru(VI) şi Ru(VIII), iar osmiu poate fi heptavalent atît în oxopentafluorura de osmiu (similar cu $ReOF_5$), cît şi în diverşi oxizi complecşi în care osmiul este hexacoordinat (similar cu perrenaţii).

Razele ionice calculate ale Tc^{7+} şi Re^{7+} sînt între 0,56—0,77 Å, aceste valori fiind mai mari decît raza ionului Mn^{7+} (0,46 Å).

Potenţialele de oxido-reducere ale acestor trei elemente nu au fost evaluate foarte exact, dar confirmă poziţia intermediară a techneţiului.

0,115V 1,695V

$$Mn \xrightarrow{1,18V} Mn^{2+} \xrightarrow{1,229V} MnO_2 \xrightarrow{2'26V} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0,56V} MnO_4^-$$

0,781

0,738V

$$Tc \xrightarrow{0,281V} TcO_2 \xrightarrow{0,83V} TcO_3 \xrightarrow{0,65V} TcO_4^-$$

0,477V

0,510V

$$Re \xrightarrow{0,260V} ReO_2 \xrightarrow{0,386V} ReO_3 \xrightarrow{0,768V} ReO_4^-$$

0,367V

Se observă lipsa puterii de oxidare a perrenatului şi pertechnatului, comparativ cu permanganatul; de asemenea apar diferenţa de comportare chimică a acestor metale, manganul la dizolvare formează uşor săruri ce conţin cationul Mn^{2+} stabil, iar Re şi Tc se dizolvă numai în prezenţă unui agent oxidant puternic, cum ar fi apa oxigenată, conducînd direct la perrenat, respectiv la pertechnat. Calculele referitoare la ReO_3 şi TcO_3 sînt numai aproximative.

Problema stabilităţii renatului (VI) şi technatului (VI) este interesantă, printr-un calcul făcut de *King* şi *Cobble* s-a dedus că renatul (VI) poate fi stabil numai în mediu puternic alcalin, iar technatul (VI) în mediu slab alcalin. S-a presupus că ionii ReO_4^{2-} şi TcO^{-2}_4 sînt tetracoordinaţi, dar în cazul renatului s-a semnalat formarea speciilor hexacoordinate, mai stabile, hidroxo- sau aquarenaţi.

Căldurile şi energiile libere de formare ale compuşilor acestor metale au fost calculate din datele presiunilor de vapori şi soluţii dar nu sînt date concordante, de aceea nu s-au putut calcula energiile de legătură (există date numai pentru cloruri şi bromuri).

Din prezentarea făcută reese clar că există multe asemănări între comportarea Re şi Tc pe de o parte, iar manganul are o poziţie specială, ţinînd

seama că face parte din seria *3d*. Totuşi, trebuie să semnalăm o serie de diferenţieri între Re şi Tc ce au la bază potenţialele de oxido-reducere. De exemplu:

— Diferenţieri între proprietăţi oxidante ale perrenaţilor şi pertechnaţilor.

— Reniu formează o heptafluorură stabilă, iar techneţiu nu.

— Pentafluorura de reniu este mai puţin stabilă decît pentafluorura de techneţiu (această proprietate devine generală elementelor din seria *4d* şi *5d*).

— Hexaclorura de techneţiu este mai puţin stabilă decît compusul analog al reniului (această inversiune se datoreşte energiei de legătură).

— Techneţiu, prin contrast cu reniu, nu formează o pentaclorură stabilă; pe de altă parte, tetraclorura de techneţiu, de asemenea spre deosebire de compusul similar al reniului, este foarte stabilă şi poate fi sublimată fără descompunere. Cele două tetracloruri au proprietăţi foarte diferite, ceea ce sigur se datoresc unor diferenţe în tipurile de legături implicate.

— În prezenţă de π-ciclopentadienil formează compuşi diferiţi şi anume: $(\pi\text{-}C_5H_7)_2ReH$, şi respectiv $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Tc$.

— Reniu prezintă o tendinţă mai accentuată de a realiza compuşi coordinativi cu numere de coordinaţie ridicate; pentru techneţiu se cunoaşte numai compusul octocoordinat de forma $[Tc(diars)_2Cl_4]ClO_4$, în cazul reniului apar multe exemple. Diferenţierea este mai pregnantă în cazul cianurilor complexe.

Din punct de vedere chimic metalele din grupa VII B sînt rezistente la oxidare, dar sub formă de pulbere sau spongios ard repede pînă la heptoxizii volatili. Spre deosebire de Mn nici Re şi nici Tc nu se dizolvă în acid clorhidric, dar se dizolvă în soluţii concentrate şi diluate de acid azotic, precum şi în acid sulfuric concentrat. Reniu spongios se dizolvă în apă oxigenată (5%) în mediu acid, neutru sau bazic; techneţiu se dizolvă în apă oxigenată (5%) mediu neutru sau acid, dar nu se dizolvă în apă oxigenată amoniacală.

Toate trei metalele reacţionează violent, la temperaturi ridicate cu halogenii, sulf, selen, telur, siliciu, bor (formînd sisteme binare sau nestoichiometrice).

Caracteristic tuturor acestor metale (elemente tranziţionale) este formarea compuşilor coordinativi, în diferite trepte de valenţă, cu liganzi ce conţin hidrogen, oxigen, sulf, azot, fosfor, arsen, carbon.

16.1. MANGANUL

16.1.1. ISTORIC ŞI STAREA NATURALĂ

Încă din antichitate a fost cunoscut bioxidul de mangan natural sub denumirea de *magnezia nigro*. *Plinius* menţionează folosirea acestui mineral la fabricarea sticlei. Abea în anul 1774, *Scheele* stabileşte compoziţia dioxidu-

lui de mangan natural și studiază proprietățile sale. *Bergman* menționează în teza sa posibilitatea de a reduce acest oxid negru cu huilă, obținînd manganul metalic. *Guyton* și *Morveau*, în 1785, propune numele de mangan acestui metal, care formează săruri colorate, roșii sau verzi. Abea la începutul secolului XIX se menționează existența unui număr mai mare de oxizi ai manganului.

În natură, manganul este răspîndit în diferite minerale, în plante, în cantități mici în animale (sîngele mamiferelor), în corpul omenesc, în insecte și bacterii. Conținutul manganului în scoarța pămîntului este de 0,085% în greutate.

În minerale, manganul este în general sub formă de oxizi dintre care amintim MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3 și MnO_2.

Manganozitul—MnO— se formează prin deshidratarea hidroxidului de mangan natural — *pirocroitul* — $Mn(OH)_2$. Prin acțiunea aerului asupra pirocroitului s-a format *manganitul* — $Mn_2O_3 \cdot n\,H_2O$ sau MnO(OH). În stare anhidră — Mn_2O_3 — *braunitul* se găsește sub formă de cristale tetra-gonale negre și dure.

Oxidarea avansată a monoxidului de Mn (II) hidratat duce la mineralul *psilomelan* — $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$. La deshidratarea acestui dioxid hidratat s-a format dioxidul anhidru, MnO_2, cel mai important mineral al manganului — *piroluzitul*. Piroluzitul conține în medie 63% Mn, se prezintă sub formă de cristale tetragonale negre și apare în zonele de oxidare ale zăcămintelor minereurilor de mangan. *Hausmanitul*, Mn_3O_4 sau Mn_2MnO_4, se găsește sub formă de cristale tetragonale, negre strălucitoare, dure, cu un conținut de 72% Mn, alături de minereurile oxidice ale fierului. Manganul se mai găsește, dar în cantități mici, sub formă de sulfuri sau *alabandina* MnS și *haueritul* MnS_2; sub formă de carbonați — $MnCO_3$ — *rodocrozitul*, sau impurificat cu calciu — $(Mn, Ca)CO_3$ — *manganocalcitul*; fosfați și fluorofosfați *(natrofilit, litiofilit, manganapatit* etc.*)*; precum și sub formă de silicați, *rodonitul* — $MnSiO_3$, *spesartinul* $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ etc.

Unele ape minerale ce provin de la adîncimi, conțin cantități apreciabile de săruri de mangan dizolvate, în general ca bicarbonat. În afară de mineralele amintite mai sus, bine definite, se găsesc minerale de fier ce conțin cantități variabile de mangan sub formă de oxizi. De asemenea o serie de minerale de zinc *franklinite* conțin oxizi de mangan și fier.

16.1.2. METODE DE OBȚINERE

În industria extractivă metalurgică se folosesc minereuri de mangan cu un conținut variabil în mangan, de la minereuri cu peste 30% Mn, minereuri de Fe și Mn cu 12—30% Mn, precum și minereuri cu 12% Mn. Lipsa minereurilor de calitate superioară a obligat să se creeze procedee de îmbogățire a minereurilor sărace. Toate procedeele au la bază reducerea MnO_2 la MnO, extragerea și dizolvarea în acizi; apoi aceste soluții sînt transformate în MnO_2 prin oxidare cu aer sau cu clorură de var. În acest mod se folosesc soluțiile provenite din zgurile cu mangan sau apele de la laminarea fierului.

Manganul se poate obține prin reducerea la cald, a oxizilor cu cărbune sau aluminiu, reducerea sărurilor de mangan (II) cu metale (Na, Mg) sau cu hidrogen, sau reducere electrolitică în soluție apoasă. Obținerea manganului pur prezintă mari dificultăți: atît de la obținerea compușilor lui în stare pură, care reprezintă materia primă, cît și datorită interacției reducătorilor cu manganul (de obicei manganul este impurificat cu fier și carbon).

Reducerea oxizilor de mangan cu cărbune, la temperaturi înalte conduce la mangan impurificat cu cărbune (7%C). Acest procedeu folosește la obținerea feromanganului (86% Mn) cînd inițial se face un amestec de oxizi de fier și mangan.

Pentru obținerea manganului, de o puritate mai ridicată (94—96% Mn) se folosește metoda aluminotermică pe Mn_3O_4. În vederea micșorării pierderilor de mangan prin zgură, $MnAl_2O_4$, se adaugă la amestecul de reacție CaO. Procedeul aluminotermic permite obținerea și a aliajelor neferoase, care nu conțin fier.

Metoda reducerii halogenurilor anhidre ale manganului (II) cu sodiu, magneziu sau hidrogen, la temperaturi ridicate, în absența aerului, conduce la cristale fine de mangan metalic.

S-au consacrat multe lucrări problemei obținerii manganului de înaltă puritate; în aceste lucrări se urmărește metoda rafinării prin diferite procedee. Astfel, se recomandă rafinarea prin distilare în vid, obținîndu-se un metal de mare puritate, însă casant și foarte dur. S-a mai studiat metoda prin electroliza unor soluții apoase ce conțin săruri de mangan; se folosește metoda cu diafragmă pentru a separa catodul în timpul electrolizei, fiind ușor solubil în electrolitul acid. Pentru a simplifica acest procedeu electrolitic, astăzi se recomandă să se introducă în electrolitul format dintr-o soluție apoasă de sulfați de mangan și aluminiu, amoniac în cantitate de 10 g/l soluție, precum și să se folosească un anod de plumb, acoperit cu un strat compact de dioxid de plumb, sau catod din aluminiu care are conductivitatea mai mare și solubilitate mai mică în electrolit, precum și introducerea unor cantități precise pe sulfat de amoniu care împiedică hidroliza manganului în soluție.

Prin electroliza unor soluții apoase de cloruri sau sulfați de mangan, în condițiile optime stabilite, s-a ajuns să se obțină un mangan de puritate 99,7—99,9%, care să conțină cel mult 0,1% S. În vederea obținerii unui mangan maleabil și tenace, se folosește dubla distilare în vid, apoi se retopește în atmosferă de argon și se călește la temperatură ridicată. Distilarea manganului se realizează în cuptor de înaltă frecvență, în vid de 1—2 mm Hg.

16.1.3. PROPRIETĂȚI

Proprietăți fizice. Contradicțiile existente în literatura de specialitate privind proprietățile manganului nu se datoresc numai gradului diferit de puritate a probelor folosite, dar mai ales polimorfismului pe care îl prezintă manganul. Se cunosc astăzi, patru modificații ale manganului, bine caracterizate și confirmate de diferiți cercetători. Prin determinarea căldurii speci-

fice a manganului electrolitic, între 94—1163°C, s-a stabilit că modificația obișnuită a manganului este α-Mn, stabilă pînă la 727°C, între 727—1101°C există ß-Mn, între 1101—1137°C se formează γ-Mn, iar de la această temperatură pînă la 1247°C, la topire, este stabilă forma δ-Mn. Urmărindu-se variația solubilității hidrogenului la temperaturi peste 500°C s-au constatat aceleași temperaturi de transformare a unei modificații în cealaltă; valori foarte apropiate s-au obținut și prin analiza röentgenografică; căldura latentă de transformare a α-Mn în β-Mn este de 2,88 $cal.g^{-1}$, iar a β-Mn în γ-Mn de 4,53 $cal.g^{-1}$. Densitatea diferitelor modificații ale manganului variază între 7,06—7,46 $g.cm^{-3}$

Modificațiile manganului (α, β, γ) influențează proprietățile mecanice și capacitatea de a fi prelucrate prin presiune. α-Mn se caracterizează prin duritate ridicată (400 kg/mm^2); fiind casant și fragil se sfărîmă prin lovire, pînă la temperatura de 700°C. γ-Mn este plastic și rezistă la probele de îndoire, nu se rupe, totuși datorită comprimării ridicate apar fisuri la temperaturi înalte, datorită transformărilor polimorfe. β-Mn prin însușirile sale mecanice, ocupă o poziție intermediară, între α-Mn și γ-Mn, duritatea sa, la 750°C este de 15 kg/mm^2.

Manganul pur, dublu distilat, retopit în argon și călit la temperatură înaltă, se poate deforma în timp, deoarece treptat au loc transformări pînă la α-Mn casant, transformare însoțită de o mare variație de volum și de fisurare. S-a urmărit posibilitatea stabilizării fazei γ-Mn la temperatura camerei prin introducerea de 5,1% Cu și 8,9% Ni pentru aliere, avînd o influență favorabilă asupra manganului. Coeficientul de compresibilitate al manganului este de 0,84·10 cm^2/kg^{-1}.

Temperatura de topire este de 1240°C pentru probe de puritate 99,9% obținute aluminotermic, rafinat prin distilare în vid de 1 mm coloană Hg, căldura latentă de topire este de 64,8 cal/g^{-1}. Temperatura de fierbere a manganului, la presiunea atmosferică este de 2150°C; căldura de vaporizare este de 1103 $cal.g.^{-1}$.

Conductivitatea termică a manganului la—190°C este de 0,0119cal/cm.s.°C.

Determinrările de rezistivitate și a coeficientului de temperatură al rezistivității nu sînt concordante, datorită modificărilor structurale ce variază cu temperatura, datele sînt cuprinse (pentru modificațiile α, β, γ) între 260—39 $ohm.cm.10^{-6}$, iar coeficientul de temperatură al rezistivității electrice între $2{,}3—60.10^{-4}$.

Manganul prezintă fenomenul de triboluminiscență, ce a fost atribuită unui proces de oxidare.

Proprietățile chimice. Depind în mare măsură de puritatea sa, deoarece cantități mici de impurități schimbă mult reactivitatea sa chimică. În aer, manganul se oxidează acoperindu-se cu o peliculă fină de oxid; la temperaturi ridicate arde în aer sau în oxigen transformîndu-se, în funcție de temperatură în diferiți oxizi: MnO, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4.
Apa reacționează foarte lent la rece, iar la cald mai repede cu formare de $MnO(OH)$ și degajare de hidrogen. Halogenii atacă manganul metalic cu formare de halogenuri ale manganului (II) anhidre. Prin combinare directă a manganului cu sulf, selen și telur, la cald se formează calcogenuri de tipul MnX și MnX_2.

Solubilitatea azotului în mangan depinde de structura manganului, precum şi de regimul de temperatură, semnalîndu-se trei azoturi: Mn_4N, Mn_2N şi Mn_3N_2.

Prin încălzirea pulberii de mangan cu fosfor în tub închis, se formează fosfurile: Mn_2P, MnP, precum şi Mn_3P cu proprietăţi magnetice speciale, dure şi fragile.

Prin dizolvarea carbonului în mangan s-au pus în evidenţă cinci carburi: Mn_3C, $Mn_{23}C_6$, Mn_7C_3, Mn_4C, Mn_2C; Mn_3C a fost semnalată şi în manganul topit, fiind cea mai stabilă la temperatură ridicată.

Siliciul formează trei siliciuri stabile: Mn_5Si_3, MnSi şi Mn_3Si, precum şi alte soluţii solide.

Borul reacţionează cu manganul topit conducînd la următoarele boruri foarte stabile din punct de vedere chimic: Mn_4B, Mn_2B, MnB, Mn_3B_4, MnB_2, MnB_4.

Prin tratarea la cald a manganului cu acizi diluaţi: HX, HNO_3, H_2SO_4 formează sărurile respective ale manganului (II) cu degajare de hidrogen; acidul sulfuric şi azotic concentrat dizolvă rapid manganul la cald; în cazul acidului azotic, manganul îl reduce la oxizi de azot respectivi. Soluţiile concentrate de hidroxizi alcalini nu reacţionează cu manganul.

Prin încălzirea pulberii de mangan cu oxidanţi puternici ($KClO_3$) în topitură se formează $KMnO_4$; la topire cu KNO_3 se formează K_2MnO_4. Manganul formează cu diferite metale aliaje, dintre care cele mai importante sisteme sînt: Fe—Mn, Cr—Mn, Mn—Cu, Mn—Ni, Cu—Mn—Ni, Cu—Zn—Mn.

Feromanganul, aliajul Fe—Mn conţine 60—90% Mn. Oţelul cu mangan conţine 83—87% Fe, 12—15% Fe, 12—15% Mn, 1—2% C. În capitolul întrebuinţări sînt trecute şi alte aliaje de importanţă tehnică. Din punct de vedere fiziologic, manganul este un element foarte util anumitor plante.

16.1.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Metalurgia fierului necesită cantităţi mari de mangan (ca dezoxidant şi ca desulfurat al fontelor şi oţelurilor) cum şi ca adaos special la diferite alte aliaje. Ca dezoxidant se foloseşte feromanganul sau aliaj Mn—Al—Si cu 1% Mn. Adaos de 2% Mn la oţeluri, conferă însuşiri speciale oţelului cu mangan aliajului Cr—Mn, Cr—Mn—Si şi în alte oţeluri speciale; adaos de 0,5—4% Mn la nichel, la aliajele uşoare Al—Mg produce creşterea rezistenţei la coroziune; adaos de mangan la bronzuri produce creşterea rezistenţei mecanice. Aliajul As—Sb—(B)—Mn formează aliaje cu proprietăţi feromagnetice. Aliajele cu peste 30% Mn prezintă rezistenţă şi un coeficient mic de temperatură, avînd o forţă termoelectromotrică foarte mică în comparaţie cu cuprul.

Manganul poate fi utilizat pe scară industrială drept acoperire de protecţie pentru metale (fiind mai bun protector decît zincul, deoarece are un potenţial mult mai negativ). Microduritatea acoperirilor cu mangan are valoare intermediară între aceea a cromului şi nichelului. Exemplu de aliaj

cu mare plasticitate se menționează aliajul 72% Mn, 18% Cu, 10% Ni; ca aliaj foarte dur se menționează acela cu compoziție 80% Mn și 20% Cu.

Compușii de mangan sînt folosiți în foarte variate domenii: ca pigmenți (umbra) în protecția contra ruginii; protecția contra coroziunii prin băi ce conțin fosfați de mangan (II); în industria lacurilor, ca sicativi (MnO_2, $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, MnC_2O_4) aceste combinații ale manganului (II) au proprietatea de a accelera catalitic oxidarea compușilor organici cu ajutorul oxigenului molecular; MnO_2 ca depolarizant în elementele electrice (datorită tendinței de a ceda oxigen și de a trece MnO_2 în Mn_2O_3).

16.1.5. COMBINAȚIILE MANGANULUI

Manganul formează un număr foarte mare de compuși în treapta de valență doi, în schimb în celelalte trepte de valență se cunosc un număr relativ redus. În tabelul următor sînt trecute stările de valență și stoichiometria compușilor manganului (tabelul 16.2).

Tabelul 16.2

Tipuri de compuși ai manganului

Starea de oxidare	Nr. de coordinare	Geometria	Exemple
Mn(−3)	4	tetraedric	$Mn(NO)_3CO$
Mn(−2)	4 sau 6	pătrat	$[Mn(\text{ftalocianin})]^{2-}$
Mn(−1)	5	bipiramidă trigonală	$[Mn(CO)_5]^-$, $[Mn(CO)_4PR_3]^-$
	4 sau 6	pătrat	$[Mn(\text{ftalocianin})]^-$
Mn(0)	6	octaedric	$Mn_2(CO)_{10}$
Mn(I)d^6	6	octaedric	$Mn(CO)_5Cl$, $K_5[Mn(CN)_6]$
Mn(II)d^5	4	tetraedric	$[MnCl_4]^{2-}$
	4	pătrat	$Mn(H_2O)_4\ SO_4 \cdot H_2O$
	6	octaedric	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(SCN)_6]^{4-}$
Mn(III)d^4	5	piramidă pătrată	$[Et_4N][MnCl_5]$
	6	octaedric	$[Mn(acac)_3]$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$
Mn(IV)d^3	6	octaedric	MnO_2, $Mn(SO_4)_2$, $MnCl_6^{2-}$
Mn(V)d^2	4	tetraedric	MnO_4^{3-}
Mn(VI)d^1	4	tetraedric	MnO_4^{2-}
Mn(VII)d^0	3	plan	MnO_3^+
	4	tetraedric	MnO_4^-, MnO_3F

Pentru stările de valență inferioare este caracteristic formarea de compuși coordinativi. Trecerea de la o stare de valență la alta se caracterizează prin modificări de culoare: incolor, roz, roșu, brun, negru, verde, violet. Combinațiile manganului în trepte de valență superioare au caracter oxidant, puterea lor oxidantă variază cu pH-ul soluției. În tabelul următor sînt trecute potențialele redox normale (V) ale unor ioni ai manganului în mediu acid, neutru sau alcalin, la temperatura de 25°C (tabelul 16.3).

Tabelul 16.3

Potențiale de oxidare ale manganului (E° în volți la 25°C)

Mn	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+} + 2e^-$	+1,18
Mn	$\rightleftharpoons$	$Mn^{3+} + 3e^-$	−0,47
Mn^{2+}	$\rightleftharpoons$	$Mn^{3+} + e^-$	−1,50
$Mn + 4H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_4^- + 7e^- + 8H^+$	−0,49
MnO_4^{2-}	$\rightleftharpoons$	$MnO_4^- + e^-$	−0,66
$MnO_2 + 4OH^-$	$\rightleftharpoons$	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^-$	−0,71
$Mn + 2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_2 + 4H^+ + 4e^-$	−1,33
$Mn^{2+} + 2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	−0,33
$Mn^{2+} + 4H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	−1,52
$MnO_2 + 2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$MnO_4 + 4H^+ + 3e^-$	−1,68
$[Mn^{II}(CN)_6]^{4-}$	$\rightleftharpoons$	$[Mn^{III}(CN)_6]^{3-} + e^-$	+0,22

Combinații ale manganului (I) se cunosc într-un număr redus: de exemplu $K_5[Mn(CN)_6]$, $Mn(CO)_5X$. $[Mn(CNR)_6]X$ și dimerul monofluorurii Mn_2F_2.

Datorită numărului mare de combinații ale manganului (II) poate fi considerată o valență caracteristică, formîndu-se săruri MnX_2, $MnX_2 \cdot nH_2O$, precum și anioni complecși $[MnX_3]^-$, $[MnX_4]^{2-}$, $[MnX_6]^{4-}$. Cationul Mn^{2+} prezintă o stabilitate mare, este paramagnetic, de culoare roz, foarte bazic, este oxidat numai de oxidanți energici. Combinațiile manganului (II) se pot obține prin reducerea compușilor de mangan în trepte de valență superioare atît pe cale umedă, în mediu acid, cît și pe cale uscată. Unele combinații ale manganului (II) cum sînt $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, MnC_2O_4, $MnHPO_4$ prezintă asemănări cu combinațiile magneziului (II); iar în ce privește stabilitatea în mediu acid, a oxidării și a formării de combinații complexe se aseamănă cu combinațiile fierului (II).

Dintre cele mai importante combinații pe care le formează manganul (III) se menționează: Mn_2O_3, $MnO(OH)$, oxizi micști $M^{II}Mn_2O_4$, MnX_3, $Mn_2(SO_4)_3$, $MnM\ (SO_4)_2$, unde manganul funcționează ca ion trivalent electropozitiv, precum și anionii complecși: $[Mn(OH)_6]^{3-}$, $[MnF_4]^-$, $[MnX_5]^{2-}$, $[MnF_5(H_2O)]^{2-}$, $[MnX_6]^{3-}$ etc.

Cationul M^{3+} este instabil, are caracter oxidant, formează combinații complexe, hidrolizează pînă la $MnO(OH)$, apoi disproporționează cu separare de MnO_2 și $Mn(OH)_2$. Combinațiile manganului (III) se obțin fie prin oxidarea menajată a compușilor de mangan (II), fie prin reducerea compușilor în trepte de valență superioare, în mediu puternic acid, în funcție de potențialul redox. Combinațiile manganului (III) se aseamănă cu combinațiile fierului (III), datorită tendinței de hidroliză, caracterului oxidant și formării de combinații complexe similare.

Manganul (IV) formează un număr redus de combinații dintre care în primul rînd amintim cele existente în natură, MnO_2 și MnS_2 sub formă de minerale, precum și anionii complecși: $[MnF_5)^-$, $[MnX_6]^{2-}$, $[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2]^{2-}$, $[Mn(CN)_8]^{4-}$. Cationul Mn^{4+} fiind instabil în apă, cu separare de MnO_2, sărurile

de mangan (IV) se pot separa numai în solvenţi neapoşi, prin acţiunea acizilor sau bazelor asupra dioxidului de mangan.

Manganul (V) nu este o stare de valenţă caracteristică pentru mangan; apare numai în compoziţia unor anioni, dintre care mai reprezentativi sînt MnO_4^{3-}, $[MnF_6]^-$; toţi compuşii manganului (V) sînt foarte uşor hidrolizabili.

De asemenea şi treapta de valenţă şase este puţin reprezentativă pentru mangan; se cunosc o serie de manganaţi anhidri de tipul general M_2MnO_4 sau hidrataţi $M_2[MnO_4] \cdot nH_2O$, precum şi trioxidul MnO_3 sau anhidrida manganică.

Dintre combinaţiile manganului heptavalent menţionăm Mn_2O_7, $HMnO_4$, $MMnO_4$. Este bine cunoscut ionul MnO_4^- (atît în stare solidă, cît şi în soluţie apoasă), are culoare violetă, caracter oxidant şi prezintă o stabilitate mai mare decît anionul MnO_4^{2-}. Transformarea anionului MnO_4^- violet în MnO_4^{2-} verde se realizează prin alcalinizare, iar în mediu acid, trece din nou în anionul MnO_4^-. În afară de combinaţiile manganului corespunzînd stărilor de valenţă menţionate, se cunosc oxizi nestoichiometrici, derivaţi organo-metalici, precum şi compuşi interstiţiali.

16.1.5.1. COMPUŞI CU HIDROGENUL

Pînă în prezent nici o hidrură de mangan bine definită n-a fost pusă în evidenţă. Se ştie că hidrogenul poate fi solubil în mangan, solubilitate ce variază cu temperatura. Diagramele arată o variaţie bruscă a solubilităţii, care este pusă în legătură cu modificări alotrope ale manganului ce apar odată cu variaţia temperaturii. Se remarcă faptul că solubilitatea hidrogenului în mangan topit (1247°C) este mult mai mare decît solubilitatea acestui gaz în cele patru varietăţi alotrope solide. La temperatură constantă *solubilitatea hidrogenului* (V) variază cu *presiunea* (P) conform relaţiei clasice: $V = KP$.

În ultimul timp se indică spectrele pentru MnH şi MnD, fără a se defini structura acestor compuşi.

16.1.5.2. COMPUŞI CU OXIGENUL

Numărul mare de stări de valenţă pe care îl poate prezenta manganul, polimorfismul unora dintre oxizi datorită impurităţilor, explică varietatea oxizilor acestui metal, precum şi apariţia de oxizi nestoichiometrici. În vederea unui studiu sistematic s-au combinat metodele chimice, cu cele fizice (conductometria, dilatometria, măsurători magnetice, diagrame de raze X, descompunerea termică).

Monoxidul de mangan, MnO apare în natură sub formă de microcristale verzi denumit manganozit; se poate obţine prin calcinarea hidroxidului, oxalatului, carbonatului sau azotatului de magan (II) în atmosferă de azot sau hidrogen, precum şi prin reducerea oxizilor superiori ai manganului cu hidrogen, monoxid de carbon, cărbune sau hidrazină. Cristalele verzi cu reţea tip NaCl, se topesc la 1780°C, sînt paramagnetice, greu solubile în apă,

au caracter bazic. Prin încălzire în aer, la diferite temperaturi se poate transforma în oxizi ai manganului în diverse trepte de valență:

$$MnO \xrightarrow{200-300^\circ} MnO_2 \xrightarrow{550-900^\circ} Mn_2O_3 \xrightarrow{950-1100^\circ} Mn_3O_4$$

Monoxidul de mangan formează cristale mixte în prezența oxizilor altor metale divalente. Este folosit oxidul de mangan (II) drept catalizator la transformarea acidului acetic în acetonă, la sinteza metanului din CO și H_2, precum și la dehidrogenarea piperidinei.

Trioxidul de mangan (III), Mn_2O_3 se găsește în natură ca mineral braunit și poate fi preparat prin încălzirea MnO_2, în aer, la temperaturi între 550—900°C. După modul cum este condusă sinteza și condițiile de lucru se pot obține două modificații: $\alpha - Mn_2O_3$ și $\gamma - Mn_2O_3$. Modificația $\alpha - Mn_2O_3$ rezultă prin oxidarea MnO, reducerea Mn_3O_4 și MnO_2, calcinarea în oxigen a halogenurilor de mangan (II), precum și încălzirea varietății $\gamma - Mn_2O_3$. Modificația $\gamma - Mn_2O_3$ se obține prin încălzirea la 500°C în vid a $\gamma - MnO_2$ sau MnO(OH). Produsul de oxidare a precipitatului de hidroxid de mangan (II) este un oxid hidratat al manganului (III), $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$, uscat la 100° duce la MnO(OH) și care poate fi găsit în natură ca mineral manganit. Sub acțiunea acizilor oxalic, maleic, tartric, salicilic se transformă MnO(OH) în compuși stabili ai manganului (III). Oxidul de mangan (III) pulbere de culoare neagră, paramagnetică, se transformă în Mn_3O_4 prin încălzire la 950—1100°C în aer; are caracter bazic și acid (se dizolvă cu ușurință în acizi și are stabilitate redusă în mediu bazic). Prin combinarea Mn_2O_3 cu diverși oxizi metalici, la temperaturi ridicate rezultă oxizii micști de tip spinelic, $M^{II}(Mn_2^{III}O_4)$ sau de tip perowschit, $M^{III}(Mn^{III}O_3)$ unde M^{II} = Zn, Co, Ni și M^{III} = La, Ce, Pr, Nd. Un caz particular este $Mn^{II}Mn_2^{III}O_4$ sau Mn_3O_4 (*hausmanită*) care se poate obține prin încălzirea Mn_2O_3 în aer la 950° sau în oxigen la 1100°, cu structură spinelică distorsionată.

Dioxidul de mangan (IV), MnO_2 piroluzita apare în natură sub diferite forme cristaline. Poate fi preparat prin calcinarea în aer a azotatului de mangan (II), pînă la 530°; iar sub formă hidratată, prin reducerea soluției bazice de permanganat, prin oxidarea anodică a soluțiilor diluate de săruri ale manganului (II) sau hidroliza sărurilor de mangan (IV). Se prezintă sub formă unei pulberi de culoare neagră, de obicei de compoziție nestoichiometrică, paramagnetic și bun conducător de electricitate. Dioxidul de magan se comportă ca oxidant, în mediu acid față de agenții reducători ca (H_2, H_2S, C, CO, SO_2,-halogenuri, NH_3); ca reducător, în mediu bazic, în prezență de oxidanți puternici (oxigen, azotați, clor). Dioxidul de mangan poate fi topit cu alți oxizi metalici formînd *oxizi micști*, numiți *manganați*. De exemplu cu oxizii metalelor alcalino-pămîntoase formează oxizi de compoziție variabilă: $MO \cdot 1/2MnO_2$, $MOMnO_2$, $MO \cdot 2MnO_2$, $MO \cdot 3MnO_2$ și $MO \cdot 5MnO_2$. Structura acestor oxizi micști este puțin cunoscută și nu sînt în general bine caracterizați. Dioxidul de mangan (IV) se dizolvă în soluții concentrate de hidroxizi alcalini formîndu-se o soluție albastră ce conține cantități echimoleculare de Mn(V) și Mn(III). Dioxidul de mangan (IV) este folosit în industria ceramică, pentru colorarea emailurilor și glazurilor, în industria sticlei, ca absorbant

reținînd bioxidul de sulf, clorul sau diverse săruri ale metalelor grele, de asemenea este recomandat ca depolarizant în pilele Leclanché.

Trioxidul de mangan (VI), MnO_3 sau anhidrida manganică, se obține prin încălzirea soluții de $KMnO_4$ în acid sulfuric concentrat, pînă la apariția vaporilor roșii. La condensarea vaporilor apare o masă roșie de MnO_3 ce se descompune la 50° în MnO_2 și oxigen. Trioxidul de mangan poate fi considerat o anhidridă, deoarece la tratare cu apă se formează $HMnO_4$ și MnO_2. Se dizolvă în hidroxizi alcalini cu formare de soluții verzi de mangați, iar în soluții electrice de acizi halogenați se formează halogenuri de mangan (IV).

Heptoxidul de mangan (VII), Mn_2O_7 se formează prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra $KMnO_4$. Se prezintă sub formă de cristale verzi stabile sub 0°C și care se descompun peste această temperatură, cu explozie în MnO_2 și oxigen. Heptoxidul de mangan oxidează rapid diferite combinații anorganice și organice. Literatura de specialitate menționează și un număr mare de oxizi nestoichiometrici ai manganului MnO_{1+x} caracterizați prin proprietăți foarte variate.

Compuși oxohidragenați. Manganul bivalent formează compusul $Mn(OH)_2$ la tratarea sărurilor de mangan (II) cu soluții de hidroxizi alcalini, în absența aerului, În natură se găsește mineralul respectiv, sub numele de pirocroit. Compusul $Mn(OH)_2$ se prezintă sub formă unui precipitat alb gelatinos, cu solubilitate redusă în apă, în schimb solubil în soluții de hidroxizi alcalini în absența aerului, cu formare de hidroxomanganați de tipul $M_2[Mn(OH)_4]$ unde $M = Na^+$, K^+, și $M[Mn(OH)_4]$ unde $M = Ba^{2+}$, Sr^{2+}, Ultima reacție în prezența oxigenului, conduce la hidroxomanganați ai manganului (III) de tipul $Na_3[Mn(OH)_6]$ sau $Na_4[Mn[(OH)_7]$, în final, la cald, se separă MnO_2. Prin încălzirea directă a $Mn(OH)_2$ în aer, se formează produși de culoare *brună-negru*: Mn(O) OH, Mn_2O_3, MnO_2 sau Mn_3O_4.

Manganații sînt săruri ale oxiacizilor manganului (VI) și (VII), ce conțin ionii $[MnO_4]^{n-}$. Ionul manganat de culoare verde închis, $[MnO_4]^{2-}$, se formează la oxidarea topiturii de MnO_2 în KOH, cu azotat de potasiu, aer, sau alți agenți oxidanți. Numai două săruri au fost izolate în stare completă de puritate și anume K_2MnO_4 și Na_2MnO_4. Ionul manganat este stabil numai în soluții puternic alcaline. În mediu acid, neutru sau slab bazic soluțiile se disproporționează conform ecuației chimice:

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + MnO_2(s) + 2H_2O$$

Manganații au rol oxidant față de sulf, hidrogen sulfurat, dioxid de sulf, compuși ai Fe(II) sau diferite substanțe organice. Cel mai cunoscut ion oxigenat al manganului (VII) este ionul permanganic, MnO_4^-, Soluțiile apoase de MnO_4^- se pot prepara prin oxidarea electrolitică a soluțiilor bazice de manganat (VI) de potasiu, oxidarea soluțiilor ce conțin ioni de Mn^{2+} cu agenți puternic oxidanți ca PbO_2 sau $NaBiO_3$. Ionul permanganic MnO_4^- este intens colorat în roșu-purpur, izomorf cu ionul percloric, iar în soluții apoase are caracter puternic oxidant. Soluțiile de permanganat sînt instabile și se descompun în mediu acid conform ecuației:

$$4MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow 3O_2(g) + 2H_2O + 4MnO_2(s)$$

În mediu neutru sau slab alcalin descompunerea are loc mai încet. Soluția bazică de permanganat funcționează ca un agent puternic oxidant:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^- \qquad E^\circ = +1,23\ V$$

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O \qquad E^\circ = +1,69\ V$$

În mediu puternic bazic și exces de MnO_4, se poate produce ionul manganat (VI):

$$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} \qquad E^\circ = +0,56\ V$$

Soluția acidă de permanganat se reduce la Mn^{2+} prin excesul de agent reducător:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ = +1,52\ V$$

însă datorită oxidării Mn^{2+} de către excesul de MnO_4^-, produsul final este MnO_2:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2(s) + 4H^+ \qquad E^\circ = +0,46\ V$$

Permanganații sînt folosiți ca oxidanți în soluție apoasă, la sterilizarea apei, ca dezinfectanți, la albirea lînei, bumbacului sau fibrelor textile, la purificarea gazelor și altele.

La adăugarea de cantități mici de $KMnO_4$ la acid sulfuric concentrat se formează o soluție ce conține acidul permanganic. Aceste soluții verzi de $KMnO_4$ în acid sulfuric sînt instabile, iar măsurătorile crioscopice pe soluții diluate presupun existența următorilor ioni:

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K^+ + MnO_{3+} + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

La concentrații mai mari s-ar forma compușii MnO_3HSO_4 sau MnO_4SO_3H. Spectrele în vizibil și ultraviolet presupun existența ionului trigonal planar, MnO_3^+.

Prin acțiunea apei oxigentate asupra K_2MnO_4 în mediu alcalin se obține peroxomanganatul $K_2H_2[MnO(O_2)_3] \cdot nH_2O$ și $K_3H[MnO(O_2)_3] \cdot nH_2O$.

16.1.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Manganul formează cu elementele sulf, seleniu sau telur compuși stoichiometrici de tipul MnX și MnX_2 (X = S, Se, Te). În toate aceste calcogenuri manganul este prezent sub formă de ioni Mn^{2+}, spin înalt, de configurație d^5. Compușii puri sînt semiconductori paramagnetici și care devin antiferomagnetici la temperaturi scăzute. Substituția parțială a manganului cu alte metale, conduce uneori la compuși feromagnetici, de exemplu: $Li_xMn_{1-x}Se$ $(0,03 < x < 0,10)$, $Cu_xMn_{1-x}X_2$(X = S, Se, Te), precum și faze de tipul $Cr_xMn_{1-x}S(0<x\leqslant 2/3)$. *Calcogenurile ternare antiferomagnetice* Ba_2MnX_3

(X = S, Se) şi $A_2Mn_3S_4$ (A = K, Rb, Cs) conţin de asemenea ionul Mn^{2+}, cu structură tetraedrică.

Sulfurile de mangan. *Monosulfura de mangan*, MnS prezintă trei modificaţii cristalografice, care se deosebesc prin modu lde preparare, prin proprietăţi şi structuri; modificaţiile α, β şi γ dintre care prima este stabilă. α — MnS, denumită şi *alabandină (blendă de mangan)* se prepară prin acţiunea H_2S, M_2S, $(NH_4)_2S$ sau sulfului asupra unor compuşi ai Mn(II), precum şi prin încălzirea la peste 200° a modificaţiei γ — MnS, în atmosferă inertă. Se prezintă sub formă de cristale de culoare verde, cu structură tip NaCl, se topeşte la 1615°C, se volatilizează fără descompunere în vid, în schimb degajă H_2S sub acţiunea vaporilor de apă şi a acizilor diluaţi. Se pare că MnS este una din cele mai ionice sulfuri ale metalelor tranziţionale, distanţa interionică fiind de 2,60 Å, spectrele electronice indică un amestec al orbitalilor *d* ai manganului cu orbitalii sulfului. Modificaţiile β — MnS şi γ — MnS (metastabile) de culoare roz, în mod obişnuit se obţin prin precipitare din soluţii; prima are reţea cubică de tipul ZnS, cealaltă hexagonală de tip würtzită, ambele modificaţii avînd atomul de mangan tetracoordinat.

Disulfura de mangan, MnS_2 denumită şi *hauerit*, se prepară prin încălzirea unui amestec de $MnSO_4$ şi M_2S_x, în tub închis, la 170°C. Se prezintă sub forma unor cristale roşii-brune, cu structură de tip pirită, în reţea aflîndu-se ioni de Mn^{2+} şi $(S_2)^{2-}$, paramagnetică la temperatura obişnuită şi care devine antiferomagnetică la temperatură scăzută. Stabilă în aer uscat, se descompune treptat în aer umed, iar la încălzire peste 170°C se descompune uşor în MnS şi sulf.

Seleniurile de mangan, se pot obţine fie pe cale umedă, fie direct din elemente, în tub închis. Forma stabilă de MnSe, obţinută din acţiunea $(NH_4)_2Se$ asupra unei soluţii apoase ce conţine o sare de Mn(II) la rece; se prezintă sub formă de cristale cu structură tip NaCl, de culoare galben-portocaliu, uneori cenuşii. Aceste cristale cubice, trec la temperaturi scăzute într-o structură tip NiAs, în care se produce o aranjare de prismă trigonală. La o temperatură inferioară celei de 140 K, MnSe devine antiferomagnetică. Seleniura de mangam, MnSe este un semiconductor de mare rezistivitate ($3 \cdot 10^3$ ohm · $\cdot cm^{-1}$). Proprietăţile chimice ale acestei seleniuri sînt apropiate de ale sulfurii; este atacată de acizi minerali şi hidrolizează; apa oxigenată o transformă în *seleniat*.

Diseleniura, $MnSe_2$ conţine ioni de Mn^{2+} şi $(Se_2)^{2-}$, deci este o seleniură ionică, cu structură cubică de tip pirită.

Telurura de mangan, MnTe se formează fie direct prin încălzirea celor două elemente, în vid, fie prin acţiunea telururii de sodiu asupra unei soluţii de acetat de mangan, în mediu de acid acetic. Structura monotelururii este hexagonală, de tip NiAs, la temperatura camerei, care trece în structură de tip NaCl la temperatura de 1290°K. Telurura devine antiferomagnetică la temperaturi în jur de zero absolut; se comportă ca un semiconductor cu rezistivitatea în jur de 1 ohm · cm^{-1}.

Monotelurura de mangan prezintă remarcabilă solubilitate în alte telururi semiconductoare, cu structuri de tip NaCl (GeTe, SnTe, PbTe) sau de structuri tip sfalerit (ZnTe, CdTe, HgTe). În diagrama de echilibru a siste-

mului Mn—Te se indică existența de 4 faze definite: α — Mn, MnTe, $MnTe_2$ și Te. *Ditelurura*, $MnTe_2$ are structura asemănătoare cu $MnSe_2$, rețeaua fiind formată din Mn^{2+} și Te_2^{2-}

16.1.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL

Solubilitatea azotului în mangan depinde de structura manganului, precum și de temperatură. Astfel, solubilitatea azotului în α — Mn este scăzută la temperatura obișnuită (sub 2%), crește pentru β — Mn între 742 și 1191°C și este foarte ridicată în cazul γ — Mn. Diagrama de echilibru propusă de *Zwicker* pune în evidență trei azoturi Mn_4N și Mn_3N_2 (fig. 16.1.). Mn_4N, numită de *Hägg*, faza ε, posedă o rețea cubică cu fețe centrate de tip Fe_4N. Căldura de formare a acestei azoturi prezintă valoarea $\sim$ 40 kcal · mol^{-1}. Această azotură prezintă proprietăți feromagnetice, curba variației momentului magnetic prezentînd un maxim pronunțat. Faza cea mai bogată în azot, Mn_2N este hexagonală și nu este feromagnetică. Azotura Mn_3N_2 se poate forma prin încălzirea manganului în azot, între 1210—1220°C, separîndu-se un produs cu rețea pătratică.

O serie de autori semnalează și Mn_5N_2 cu structură hexagonală, neconfirmată întotdeauna. Multiple cercetări s-au efectuat în legătură cu influența pe care o exercită cel de al treilea element asupra proprietăților fizico-chimice ale sistemelor de azoturi ternare rezultate. Astfel, cristalele mixte de tip perowskit, cu compoziția $Mn_{4-x}M_xN_{1-x/4}$ unde M = Mn, Cr, Ni, Cu, Zn derivă de la ε — Mn_4N, prezintă proprietăți feromagnetice. Între azoturi ternare se menționează și compușii de tipul Mn_3MN unde M = Cu, Ag, Zn, Mg, Al, Ga, In.

Literatura de specialitate menționează un număr mare de *fosfuri de mangan*, dar modul lor de preparare este dificil, iar compoziția nu este reproductibilă. Studiul efectuat în 1951 asupra sistemului Mn—P a condus la următoarea *diagramă de echilibru* (fig. 16.2).

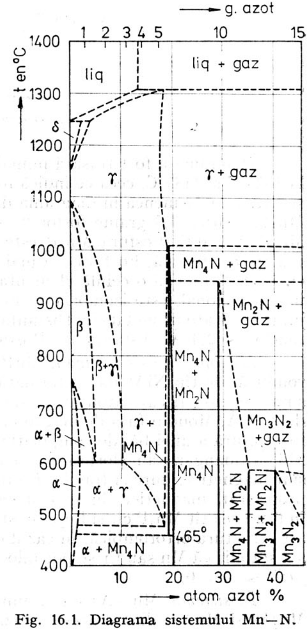


Fig. 16.1. Diagrama sistemului Mn—N.

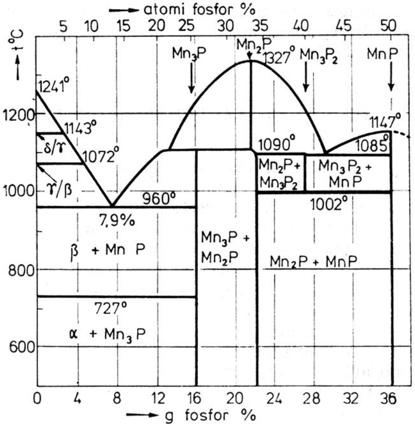


Fig. 16.2. Diagrama sistemului Mn—P.

Diagrama a fost trasată numai pînă la 36% P și prezintă două maxime la 1327°C și 1147°C, ceea ce indică formarea a doi compuși bine definiți, Mn_2P și MnP; de asemenea în diagrama de echilibru se menționează formarea fazei Mn_3P. Pentru 7,9 grame fosfor % se formează un eutectic între β—Mn și Mn_3P la 960°C. Fosfura Mn_3P este patratică și se formează la 1105°C prin reacție peritectică. Fosfura cea mai săracă în fosfor este Mn_3P. Este izomorfă cu Fe_3P și posedă o celulă elementară pătratică. Mn_2P, cristalizează în sistemul hexagonal, este izomorfă cu Fe_2P și Ni_2P (atomul de fosfor fiind înconjurat de 8 atomi metalici). Distanța Mn—P este aproximativ egală cu suma razelor $\sim$ 2,4 Å; distanța P—P este de 3,9 Å (față de $r_P = 1{,}1$ Å).

Monofosfura de mangan, MnP este izostructurală cu FeP și CoP, ortorombică, de tip NiAs dar deformată, avînd distanța Mn—P mai scurtă decît suma razelor, fiecare atom de fosfor are doi atomi de fosfor vecini la distanța de 2,66 Å. Monofosfura de magan cristalizată s-a putut obține prin electroliza în topitură a unei băi de compoziție variabilă în metafosfat de sodiu și monoxid de mangan sau clorură de magan (II). Toate trei fosfurile de mangan sînt magnetice, dure și fragile. Fosfurile ternare ale maganului au interesante proprietăți magnetice, în special cele de tip $(Mn_xM_{1-x})_2P$. S-a constatat că în timp ce atît Mn_2P cît și Fe_2P au structuri hexagonale, sistemul $(Fe_{1-x}Mn_x)_2P$ are structură ortorombică, în cazul cînd $0{,}25 < x > 0{,}6$. Din studii *Mösbauer* s-a stabilit că Mn sau Cr se pot înlocui iar sistemul $(Mn_{1-x}Cr_x)_2P$ devine *multifazic* $\sim x = 0{,}1$.

În sistemul Mn—As s-au semnalat următoarele arseniuri binare: Mn_3As, Mn_2As și MnAs; dintre acestea faza intermediară Mn_3As peritectică și două

congruente (Mn_2As și MnAs). Prepararea lor se realizează prin difuzie în fază solidă (punct topire al Mn = 1260°C); monocristalele de MnAs se obțin prin topire zonară orizontală. Arseniurile manganului prezintă următoarele structuri: Mn_3As—ortorombic cu rețea tip Mn_3As; Mn_2As apare în două forme α—Mn_2As—tetragonală cu rețea tip Cu_2Sb și β—Mn_2As—hexagonală cu rețea tip Fe_2P; MnAs care de asemenea apare în două modificații: hexagonală cu rețea tip NiAs și ortorombric cu rețea tip MnP.

Compușii Mn_2As și MnAs prezintă un interes deosebit din punct de vedere magnetic. Ambele arseniuri sînt antiferomagnetice; cele două forme ale MnAs sînt antiferomagnetice și prezintă proprietăți metalice.

16.1.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL, SILICIUL

Compușii manganului cu carbonul. Aparțin la cinci tipuri: Mn_3C, $Mn_{23}C_6$, Mn_7C_3, Mn_4C, Mn_2C. Diagrama de solubilitate a carbonului în magnan a fost dată inițial incompletă, recent Vogel și Döring au reluat acest sistem și au determinat solubilitatea maximă a carbonului în cele patru varietăți alotrope ale magnganului (fig. 16.3)

α—Mn: 0,12% la temperatura ambiantă

β—Mn: 0,50% la 857°C

γ—Mn: 2,95% la 1160°C

δ—Mn: 0,12% la 1235°C.

S-a pus în evidență formarea carburii Mn_3C (6,78% carbon) foarte stabilă și care se solidifică la temperatura de 1217°C. Această carbură marchează limita de solubilitate a carbonului în magnan, în stare solidă. Între punctele de topire ale Mn și Mn_3C, apare un maximum la 1271°; apoi se depune o soluție solidă care se descompune la 920°C conducînd la un eutectic Mn + Mn_3C. În diagramă s-au mai pus în evidență alte două carburi de tip $Mn_{23}C_6$ și Mn_7C_3. Carbura $Mn_{23}C_6$ este izomorfă cu $Cr_{23}C_6$, rețea cubică, iar Mn_7C_3 izomorfă cu Cr_7C_3, rețea trigonală.

Lucrările mai recente ale lui Isobe, menționează carburile Mn_2C, precum și Mn_4C. Dintre cele cinci carburi ale maganului

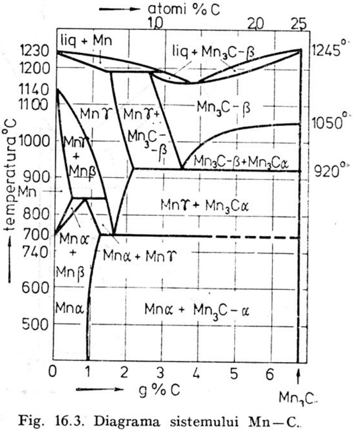


Fig. 16.3. Diagrama sistemului Mn—C.

cea mai bine studiată este Mn_3C. Se poate prepara prin încălzirea Mn_3O_4 cu cărbune la 1500°C. Mn_3C se prezintă în prisme ortorombice (izomorfe cu cementita Fe_3C) cu duritate scăzută; se descompune sub acțiunea apei cu formare de $Mn(OH)_2$ și degajare de CH_4 și hidrogen, reacționează cu halogeni, acizi și cu amoniacul.

Literatura de specialitate menționează o miscibilitate parțială a Mn_3C în Fe_3C, conducînd la *o serie de carburi ternare,* ce au fost confirmate studiindu-se sistemul Mn—Fe—C în intervalul de temperatură 1050—690°C.

Compușii manganului cu Si. Încă de la începutul secolului s-au pus în evientă un număr de compuși definiți în sistemul Mn—Si, caracterizați prin analiză termică și apoi metalografic. Urmărindu-se stabilitatea siliciului în diferite forme alotrope ale magnanului s-a constatat că solubilitatea este mare în α—Mn, β—Mn și este foarte mică în γ—Mn (fig. 16.4).

Între anii 1933—1935 s-a studiat acest sistem Mn—Si la diferite temperaturi caracterizîndu-se doi compuși, Mn_5Si_3 și MnSi.

Curba lichidus se caracterizează prin apariția a două maxime la 1280°C și 1270°C corespunînd celor două siliciuri bine definite. Ele formează între ele un eutectic cu 30% Si ce se topește la 1235°C. Un al treilea compus Mn_3Si se formează la 1075°C între Mn_5Si_3 și lichid. Cu soluția β se formează un eutectic,

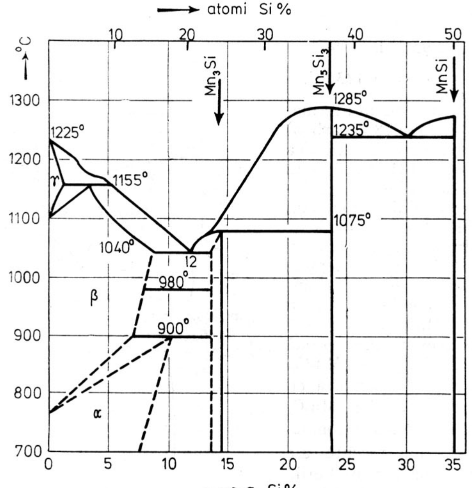


Fig. 16.4. Diagrama sistemului Mn—Si.

ce conţine 12% Si, ce se topeşte la 1040°C. În domeniul bogat în siliciu se depune la 1136°C un eutectic de compoziţie aproximativ $MnSi_2$.

Siliciurile de magan se pot obţine pe lîngă metoda directă din elemente, prin metoda amalgamării, la 400—500°C, folosind mangan şi siliciu pur, precum şi prin reducerea Mn_3O_4 cu siliciu, volatilizîndu-se monoxidul de siliciu:

$$MO + 2Si \longrightarrow MSi + SiO$$

Literatura din ultimul timp semnalează formarea următoarelor siliciuri: Mn_3Si, Mn_5Si_3, MnSi, $Mn_{11}Si_{19}$, $Mn_{15}Si_{26}$ şi Mn_4Si_7. Siliciura, Mn_3Si, cu structură anti—BiF_3, prezintă un număr mare de coordinaţie, atomii de siliciu fiind plasaţi neordonat, izolaţi. Prin sinterizarea acestui compus al manganului la 950° se realizează o structură ordonată. Silicura, Mn_5Si_3, cu structură hexagonală este considerată ca o fază Nowotny (fig. 16.5).

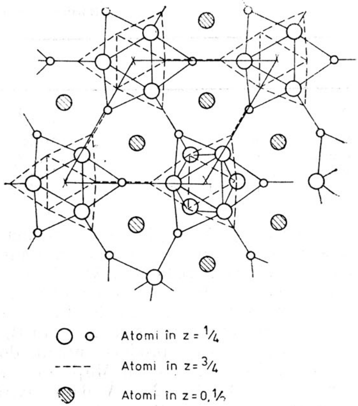


Fig. 16.5. Structura Mn_5Si_3 (fază Nowotny).

Reţeaua se compune numai din triunghiuri şi hexagoane, straturile fiind suprapuse la 60 grade de rotaţie, formînd octaedri cu atomii metalici de magan. Siliciura, MnSi, are o structură FeSi, cubică, atomii de siliciu fiind izolaţi în reţeaua manganului. Siliciurile $Mn_{15}Si_{26}$, Mn_4Si_7, $Mn_{11}Si_{19}$, formează structuri tip $TiSi_2$.

16.1.5.6. COMPUŞI CU BORUL

Borurile magnanului se pot obţine fie prin sinteză directă din elemente, în fază lichidă sau solidă (sinterizare), fie prin reducerea borotermică a oxizilor de magan, în cantităţi stoichiometrice, permite îndepărtarea oxigenului sub formă de BO, volatil. Reacţia are loc în vid, la 1500—1700°C, pentru a elimina tot monoxidul de bor. Manganul formează următoarele boruri: Mn_4B, Mn_2B, MnB, Mn_3B_4, MnB_2, MnB_4. Borurile magnanului reacţionează cu halogenii, acizi diluaţi sau cu amoniacul, sînt atacate în topituri alcaline sau sulfaţi acizi alcalini. Din punct de vedere structural, cum $r_B/r_{Mn} = 0,69$ manganul formează structuri speciale, cînd pot apare şi legături între atomii de bor (tabelul 16.4)

Tabelul 16.4

Boruri ale manganului

Modelul	Formula	Tipul de structură	Sistem	Distanța B—B (Å)
Atomi de bor izolați	Mn_4B	Mn_4B	romboedric	2,11
	Mn_2B	$CuAl_2$	tetragenal	
Lanțuri de atomi de bor	MnB	FeB	rombic	
Lanțuri duble	Mn_3B_4	Ta_3B_4	rombic	1,75
Rețea de atomi de bor	MnB_2	AlB_2	hexagonal	1,51
Schelete de atomi de bor	MnB_4	MnB_4	tetragonal	

Faza tipică Mn_4B, bogată în metal, a fost găsită numai la mangan, în straturi ale atomilor metalici în aranjamet tetraedric neregulat, perpendicular pe axa *C* a cristalului. Atomii de bor se găsesc izolat în cavitățile antiprismei pătrate, între aceste straturi. În cazul cînd toate cavitățile sînt ocupate, compoziția corespunde la Mn_2B. Deci, la o limită mai scăzută în atomi de bor se poate produce structura Mn_4B, atunci cînd pe jumătate sînt ocupate cavitățile. Se poate produce într-un domeniu aproximativ nestoichiometric Mn_4B_{1+x}. În cazul borurii Mn_4B distanța Mn—Mn este de 2,43—2,71 Å, iar distanța B—B de 2,11 Å, dacă cavitățile vecine sînt ocupate. Borura de mangan de tipul Mn_3B_4 conține lanțuri paralele de atomi de bor cu atomii de bor în centrele prismelor trigonale ale atomului de magnan. Structura acestei boruri este de tipul Ta_3B_4. Prismele prezintă fețe rectangulare, așa că lanțurile sînt în zig-zag, în lungul axei C a celulelor ortorombice. Distanțele B—B sînt în jur de 1,72 Å de-alungul lanțului și de 1,57 Å la atomii alternativi din lanțuri. Cel mai mare raport B : Mn este în cazul MnB_4 care are structură monoclinică. Este interesant faptul că pe cînd Mn este paramagnetic, unele dintre boruri, cum este MnB prezintă proprietăți feromagnetice.

16.1.5.7. HALOGENURI

În continuare vom prezenta tendința manganului de a forma halogenuri și pseudohalogenuri simple și complexe, precum și caracterizarea lor prin date fizico-chimice.

Monofluorura de magan (I), Mn_2F_2 a fost semnalată în reacția dintre acidul fluorhidric și dioxid de mangan, presupunîndu-se că are loc disocierea MnF_4, la 450—500°C în Mn_2F_2 și fluor.

Halogenurile Mn(II). *Difluorura de mangan* (II) se poate obține prin acțiunea HF asupra manganului metalic încălzit la temperaturi ridicate sau asupra $Mn[SiF_6]$, precum și prin descompunerea termică a $(NH_4)_2[MnF_4]$ în atmosferă inertă. La evaporarea soluțiilor în acid fluorhidric se poate separa cristalohidratul $MnF_2 \cdot 4H_2O$, care trece în compusul anhidru MnF_2 de culoare roz. Difluorura de mangan se topește la 929°C și fierbe la 2027°C, prezintă o rețea tip rutil; din punct de vedere chimic, se constată că hidrolizează în prezența apei, este redusă de hidrogen pînă la mangan metalic,

oxigenul o transformă în Mn_3O_4, iar în prezență de fluoruri alcaline formează fluoruri complexe ce conțin ionii $[MnF_3]^-$ sau $[MnF_4]^{2-}$.

Diclorura de mangan, $MnCl_2$ se prepară prin arderea manganului în clor gazos, prin acțiunea HCl asupra $MnCO_3$ și prin deshidratarea cristalohidratului $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Se prezintă $MnCl_2$ anhidră sub formă de cristale roz, cu rețea tip $CdCl_2$, paramagnetice, se topesc la 650° și fierb la 1290°C. Spectrul în IR îndepărtat arată că $MnCl_2$ este *monomer linear* ($V_2 = 83\ cm^{-1}$) Se reudce la magan metalic în prezența hidrogenului, la temperaturi ridicate în prezența oxigenului, se transformă în Mn_3O_4. Formează cloruri complexe ce conțin ionii $[MnCl_6]^{4-}$ și $[MnCl_4]^{2-}$ sau $[MnCl_3]^-$. Din reacții în mediu apos se separă cristalohidratul $MnCl_2 \cdot nH_2O$, care se poate deshidrata treptat, la temperatura de 190°C. La alcalinizarea menajată a soluției de clorură de mangan (II) s-au semnalat formarea de săruri bazice de tipul $Mn(OH)_nCl$.

Dibromura de mangan, $MnBr_2$, se obține fie prin acțiunea bromului asupra pulberii metalice de magan, fie prin descompunerea termică a $MnBr_2 \cdot Et_2O$ sau a cristalohidratului $MnBr_2 \cdot 4\ H_2O$ la temperatura de 190°C.

$$MnBr_2 \cdot 4H_2O(s) \xrightarrow{87^\circ C} MnBr_2 \cdot 4H_2O(l) \xrightarrow{145^\circ C} MnBr_2H_2O \xrightarrow{190^\circ C} MnBr_2(s)$$

$$MnBr_2(s) \xrightarrow{678^\circ C} MnBr_2(l)$$

Soluțiile apoase ale dibromurii de mangan rezultă prin acțiunea HBr asupra $MnCO_3$.

Iodura de mangan, MnI_2 se obține prin deshidratarea cristalohidratului $MnI_2 \cdot nH_2O$ în vid, sau încălzirea pulberii metalice de magnan cu iod sau Cu_2I_2. Se prezintă sub formă de cristale roz, hexagonale, cu rețea de tip CdI_2, feromagnetice și cu bune propretăți catalitice. Halogenurile de mangan (II) formează halogenuri complexe ce conțin ionii $[MnX_3]^-$, $[MnX_4]^{2-}$ și $[MnX_6]^{-4}$ (X = F, Cl, Br) ce se caracterizează în general printr-o stabilitate redusă. Au fost studiați bine în special complecșii tetraedrici de tipul $M_2[MnX_4]$ unde M = metal alcalin sau alcalino-pămîntos, precum și cationi voluminoși ca R_4N^+, R_4P^+ sau R_4As^+. De curînd s-a studiat modul cum proprietățile electrice și magnetice ale *fluorurilor complexe de mangan* (II) depind de structură; astfel, studii de raze X dovedesc că în cazul compusului ortorombic $BaMnF_4$ la 300 K apare o formă piroelectrică, iar la 30 K o formă paramagnetică. În diagrama de fază a sistemului $MnCl_2/MCl$ (M = Na, K) s-au pus în evidență formarea ionilor $[MnCl_3]^-$, $[MnCl_4]^{2-}$ și $[MnCl_6]^{4-}$.

Fluorurile complexe ale manganului (II) de tip perowskit au trezit un deosebit interes în ultimii ani. Astfel, prin studii de raze X și spectre IR s-au semnalat modificări structurale în funcție de temperatură. Compușii $AgMnF_3$ (cubic) și $CsMnF_3$ apar în patru tipuri de structuri diferite (cubică compactă, hexagonal compactă, cubic compact/hexagonal compact = 2/1 sau 1/1); iar $KMnF_3$ cubică și tetragonală.

Dintre *halogenurile simple de mangan* (III) menționate pînă azi cu certitudine este MnF_3; în schimb se cunosc halogenuri complexe ale manganului (III) ce conțin ionii MnF_5^{2-}, MnF_6^{3-} și $MnCl_6^{3-}$.

Trifluorura de mangan, MnF_3 se prezintă sub formă de solid roșu; se obține prin acțiunea fluorului asupra iodurii de mangan (II). Se dizolvă în apă cînd se formează o soluție roșie-brună; soluția se obține și prin dizolvarea Mn_2O_3 în acid fluorhidric; din această soluție cristalizează $MnF_3 \cdot 2H_2O$ sub formă de cristale prismatice roșu rubin. La încălzire MnF_3 singur sau în prezență de reducători slabi degajă fluor și separă MnF_2. Studii spectrometrice în fază gazoasă efectuate pe MnF_3 dovedesc existența speciilor monomere. Energia de disociere foarte mică (74 kcal. mol^{-1}) pentru ($MnF_3 \rightarrow$ $\rightarrow MnF_2 + 1/2F_2$) este în concordanță cu configurația d^5 pentru MnF_2).

Halogenuri complexe ale manganului (III). Se cunosc un număr mare de fluorocomplecși de tipurile generale: $M[MnF_4]$, $M_2[MnF_5]$ și $M_3[MnF_6]$ unde $M = NH_4^+$, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+. Studii de raze X au dovedit atît structura tetraedrică în cazul ionului $[MnF_4]^-$, cît și existența octaedrilor MnF_6 în $[MnF_6]^{2-}$. În cazul compusului $(NH_4)_2[MnF_5]$ s-a dovedit prezența lanțurilor $[MnF_4F_{2/2}]_\infty$ cu punți de fluor în trans, octaedrii MnF_6 devin alungiți pe direcția lanțurilor, presupunîndu-se o *distorsiune Jahn-Teller*.

Compușii de litiu și sodiu sînt izostructurali. În ultimul timp s-au studiat proprietățile magnetice ale fluorurilor complexe ale Mn (III); astfel s-a constatat că $Cs_2K[MnF_6]$ prezintă proprietăți antiferomagnetice, pentru $(NH_4)_2$ $[MnF_5]$ susceptibilitatea magnetică prezintă un maxim la 58 K, cu interacții antiferomagnetice de-a lungul lanțurilor și un pic accentuat la 5,8 K (interacții feromagnetice între lanțuri).

În cazul clorocomplecșilor, ionul cel mai stabil este $[MnCl_6]^{3-}$ ce se poate separa folosind cationi voluminoși Cs^+, piridiniu, chinoliniu, $[Co pn_3]^+$ etc.). Spectrul în IR îndepărtat caracterizează prezența ionului $[MnCl_6]^{3-}$ prin existența a două frecvențe caracteristice $\nu_3 = 342\ cm^{-1}$ și $\nu_4 = 183\ cm^{-1}$.

Halogenuri ale manganului(IV). *Tetrafluorura de mangan*, MnF_4 poate fi prepaprată prin fluorurarea directă a pulberii metalice de mangan, în condiții speciale. În soluții apoase, rezultă prin dizolvarea MnO_2 în acid fluorhidric concentrat. Atît în stare solidă (solid albastru),cît și în soluție apoasă, este extrem de reactivă, prezentînd proprietăți oxidante. La încălzirea manganului într-un amestec de fluor și xenon, sub presiune s-a semnalat formarea compusului $4XeF_6 \cdot MnF_4$.

Tetraclorura de mangan (IV), $MnCl_4$, produs cristalin brun-roșu, rezultă prin extragerea cu eter sau sulfură de carbon, a soluției rezultată prin acțiunea HCl gazos sau clorurii de acetil asupra suspensiei de MnO_2, la temperaturi scăzute în jur de $-70°C$. Cristalele de $MnCl_4$ sînt instabile și se descompun peste $-10°C$, cu degajarea de clor și separarea unui rezidiu de clorură de mangan (II) de culoare roz deschis.

Halogenuri complexe ale manganului (IV). La tratarea $KMnO_4$ cu BrF_3 sau H_2O_2 în prezența unui exces de ioni F^- rezultă ionul $[MnF_6]^{2-}$; din soluție s-au separat compuși cristalini de culoare galben-aurii de forma $M_2[MnF_6]$ unde M = metal alcalin, precum și $M[MnF_6]$ unde M = Mg, Ca, Cd, Hg, Ni, Zn. Spectrul de vibrație indică o simetrie octaedrică pentru acest ion $[MnF_6]^{2-}$. Spectrul Raman pe $Cs_2[MnF_6]$ conține un număr mare de benzi intense. Spectrul de emisie pentru $M_2[MnF_6]$ sugerează o fosforescență de tip $^2E_g \longrightarrow {}^4A_{2g}$. Un studiu comparativ dovedește că structura ionului $[MnF_6]^{2-}$ este influențat de natura cationului bivalent, de exemplu pentru

M = Mg, Ca, Cd, Hg este de tip $LiSbF_6$, iar pentru M' = Ni, Zn de tip VF_3, pentru M'' = Cu, Ag se produce o distorsiune puternică Jahn-Teller.

Hexacloromanganații (IV), $M_2[MnCl_6]$ se separă la temperaturi joase prin acțiunea unui exces de acid clorhidric și clorură alcalină asupra permanganatului de calciu sau de potasiu. Se separă cristale roșu închis de $M_2[MnCl_6]$ ($M = K^+, Rb^+, NH_4^+$) instabile și care în timp degajă clor.

Hexafluoromanganații (V) conțin ionul $[MnF_6]^-$ și se separă prin acțiunea acidului fluorhidric asupra manganaților, în prezența fluorurilor alcaline. În acest mod s-au separat cristale galbene de compoziție $M[MnF_6]$ unde ($M = Na^+, K^+$), ușor hidrolizabile chiar în apă rece.

Oxohalogenuri ale manganului. Într-un studiu recent *Briggs* a adus contribuții valoroase la chimia oxoclorurilor de mangan, în diverse trepte de valență. Astfel, la tratarea $KMnO_4$ cu acid clorosulfonic, la $-60°C$, s-a izolat MnO_3Cl, extrem de volatilă. În schimb, la trecerea SO_2 printr-o soluție ce conține compuși ai manganului (VI) în acid clorosulfonic s-a separat MnO_2Cl_2. În această reacție s-ar forma și $MnOCl_3$. Toți oxocloromanganații se caracterizează printr-o mare volatilitate.

16.1.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Manganul formează nenumărate săruri cu oxiacizi, dintre care *sulfați, azotați, carbonat, fosfați, acetați,* pentru multe dintre ele existînd și date termodinamice.

Sulfatul de mangan (II), $MnSO_4 \cdot nH_2O$ (n = 0, 1, 2, 4, 5, 7) rezultă prin încălzirea MnO_2 cu H_2SO_4 sau diferiți sulfați în prezența unor reducători (cărbune, săruri de Fe (II), anilină).

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 + C \longrightarrow 2MnSO_4 \cdot H_2O + CO_2$$

Sulfatul de mangan anhidru, se prezintă ca o pulbere incoloră, se topește la 700°C, se dizolvă în apă, se descompune la cald, peste 1000°C în:

$$3MnSO_4 \longrightarrow Mn_3O_4 + 2SO_3 + SO_2$$

Monohidratul, $MnSO_4 \cdot H_2O$, cristale monoclinice, pierde apa de cristalizare la 152°C, transformîndu-se în sare anhidră. Cristalohidrații $MnSO_4 \cdot nH_2O$ formează o serie de sulfați dubli de tipul general $M_2Mn(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ unde M = Na, K, Rb, Cs, Tl; de asemenea sulfați de mangan (II) acizi și bazici.

Sulfatul de mangan (III), $Mn_2(SO_4)_3$ se obține la încălzirea MnO_2 cu acid sulfuric concentrat:

$$4MnO_2 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2Mn_2(SO_4)_3 + 6H_2O + O_2$$

cristalele verzi sînt higroscopice, au caracter oxidant și se descompun peste 300°C, cu degajare de oxigen și SO_3:

$$Mn_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2MnSO_4 + SO_3 + 1/2O_2$$

La diluarea soluțiilor inițiale, se formează sulfatul acid de mangan (III) de tipul $H[Mn(SO_4)_2]$, de la care se cunosc alauni $MMn(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

Disulfatul de magan (IV), $Mn(SO_4)_2$ se separă sub formă de cristale negre la oxidarea, în mediu de H_2SO_4, a sulfatului de mangan (II) cu oxidanți puternici ($KMnO_4$, PbO_2 etc.)

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Soluțiile apoase în timp hidrolizează cu degajare de oxigen și separare de sulfat de magnan (III).

Azotații de mangan (II), $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 6$). Se obțin prin acțiunea acidului azotic asupra unor săruri de mangan (II) ca $Mn(OH)_2$ sau $MnCO_3$ sau MnO_2 în prezență de acid oxalic, precum și descompunerea termică a amestecului de MnO_2 și NH_4NO_3.

Cristalohidrații azotatului de mangan (II) formează cu ușurință azotați dubli de tipul $Mn(NO_3)_2 \cdot M(NO_3)_4 \cdot nH_2O$ și $3Mn(NO_3)_2 \cdot 2M^{III}(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ unde M^{IV} = Ce, Th și M^{III} = Bi, Ln, La, precum și azotați bazici. Azotatul de mangan anhidru, se prezintă sub formă de microcristale albe-roz solubile în apă, care la 195°C se descompun în MnO_2.

$$Mn(NO_3)_2 \longrightarrow MnO_2 + 2NO_2$$

Carbonatul de mangan (II), $MnCO_3$. Cunoscut în natură ca mineralul *rodocrozit*, se poate prepara prin acțiunea unui carbonat alcalin, carbonat de calciu sau uree asupra unei sări de mangan (II). Se prezintă sub formă de cristale romboedrice de culoare roz, greu solubile în apă, la încălzire separîndu-se fie MnO_2 (sub 300°), fie Mn_3O_4 la temperaturi ridicate. Se cunosc o serie de carbonați micști de tipul general $M_3Mn(CO_3)_4$, $M(MnCO_3)_2$ și $MMn_3(CO_3)_4$ unde M = Cu, Zn, Mg.

Fosfații de mangan (II). Se separă din soluțiile apoase ale sărurilor de mangan (II) la tratarea cu fosfat disodic; din soluție s-au separat fie $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7\,H_2O$, fie $MnHPO_4 \cdot 3\,H_2O$, fie $H_4[Mn(PO_4)_2] \cdot 3\,H_2O$ după gradul de diluție. Fosfatul acid de mangan (II), $MnHPO_4 \cdot 3\,H_2O$ se dizolvă în soluții concentrate de clorură, sulfat și azotat de amoniu; la încălzire se transformă în pirofosfat de mangan $Mn_2P_2O_7$.

Fosfații și pirofosfații de mangan (III). Prin dizolvarea MnO_2 sau acetatului de mangan (III) în soluții concentrate de acid fosforic sau oxidarea soluțiilor de $MnSO_4$ cu $KMnO_4$ în prezență de acid fosforic rezultă o pulbere cenușie-verde de $MnPO_4 \cdot H_2O$. În soluții concentrate de acid fosforic s-a identificat acidul $H_3O[Mn(HPO_4)_2(H_2O)_2]$, cristale violete, instabile în prezența umidității, de la care se cunosc o serie de săruri ale metalelor alcaline. Pirofosfații de mangan (III), $Mn_4(P_2O_7)_3 \cdot nH_2O$ și $H[MnP_2O_7]$ au fost obținuți fie prin acțiunea azotatului de mangan asupra acidului fosforic concentrat la 210°C, fie la rece, la amestecarea soluțiilor de Mn_2O_3 în HCl și acid fosforic. Sărurile metalelor alcaline ale acidului $H[MnP_2O_7]$ se prezintă sub formă de cristale violete, cu proprietăți oxidante peste 10°C, la pH-uri ridicate; oxidarea compușilor anorganici a permis stabilirea potențialului redox Mn^{3+}/Mn^{2+} care în mediu bazic scade de la 1,5 V la 1,15 V, iar în mediu de H_2SO_4, 7 M revine la 1,49 V.

Acetații de mangan. $Mn(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0{,}4$) rezultă prin tratarea $MnCO_3$ cu acid acetic. Cristalele anhidre sau tetrahidratul sînt solubile

în apă și se oxidează foarte ușor. Acetatul anhidru este folosit drept catalizator în transformarea acetaldehidei în acid acetic în prezență de oxigen, precum și la oxidarea chinolinei cu apă oxigenată.

Triacetatul de mangan (III), $Mn(CH_3COO)_3$ rezultă prin acțiunea anhidridei acetice asupra azotatului de mangan (II) sau prin oxidarea acetatului de mangan (II) cu clor sau $KMnO_4$ în mediu de acid acetic. Se prezintă sub formă de cristale brune, foarte higroscopice, hidrolizează în contact cu apa, oxidează cu ușurință α—glicolii, alcoolii α—cetonici și glicolii γ—acetilenici.

16.1.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Manganul formează compuși coordinativi cu legături π de exemplu $Mn_2(CO)_{10}$, $HMn(CO)_5$, precum și derivații $Mn(CO_4)L$. Dimerul pentacarbonilului de mangan, $Mn_2(CO)_{10}$ se obține prin acțiunea monoxidului de carbon, sub presiune, asupra unui amestec de MnI_2 și pulbere de mangan, în autoclavă. Se prezintă sub formă de cristale galben-aurii, monoclinice, diamagnetice. Prin acțiunea hidroxizilor alcalini se separă săruri ce provin de la hidrura complexă $HMn(CO)_5$, paramagnetic; aceeași derivați rezultă și prin reducerea pentacarbonilului cu soluții de sodiu în amoniac lichid sau sodiu metalic în THF.

Derivații halogenați se obțin prin acțiunea directă a halogenilor asupra pentacarbonilului, rezultînd compuși intens colorați de tipul $Mn(CO)_5X$. În prezența diferiților liganzi (amine, fosfine, arsine, stibine) s-au separat compuși de tipul general $Mn(CO)L$. Pe lîngă halogenurile, pseudohalogenurile și oxohalogenurile complexe ale manganului, în diverse trepte de valență, literatura de specialitate semnalează un număr mare de alți compuși coordinativi cu diverșii liganzi ce conțin atomi donori. Deosebit de interesante și variate sînt cercetările de domeniul compușilor coordinativi ce conțin β—dicetone, acetilacetona, ionul oxalat, azotat etc. Astfel, în ultimul timp s-au studiat proprietățile magnetice, reacții redox, determinări fotochimice, spectrale, termogravimetrice, constante de stabilitate, precum și stabilirea numerelor de coordinație pentru următorii ioni: $[Mn(C_2O_4)]^+$, $[Mn(C_2O_4)_2]^-$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(acac)_3]$, $[Mn(EDTA)]^-$, $[Mn(NO_2)_4]^{-2}$ etc.

16.2. TECHNEȚIU

16.2.1. ISTORIC ȘI STAREA NATURALĂ

În anul 1925, *W. Noddack, I. Tacke* și *O. Berg*, pe baza rezultatelor asupra concentratelor preparate din minereurile de niobiu și platină au anunțat descoperirea elementului cu număr atomic 43, pe care l-au numit Mazuriu. Mai tîrziu acest rezultat a fost infirmat.

În 1937 *C. Perrier* şi *E. Segrë* au arătat că un material radioactiv obţinut prin iradierea molibdenului, timp de cîteva luni, cu deuteroni, într-un ciclotron Berkeley, conţine doi izotopi al noului element 43, pe care l-au numit *technețium*, de la cuvîntul grecesc *Tehnetos* care înseamnă *artificial*. Cum unii dintre izotopii techneţiului ^{97}Tc şi ^{99}Tc au o perioadă de înjumătăţire de ordinul 10^5-10^6 ani se pune problema dacă n-ar exista şi izotopi naturali obţinuţi din fisiunea uraniului sub acţiunea razelor cosmice. Au fost observate liniile spectrale ale techeţiului în stele şi anume în cele de clasă $-S$, unde se găsesc şi izotopi ai ruteniului şi molibdenului (stelele de clasa $-S$ avînd o viaţă de ordinul 10^{-5} ani) ar fi deci posibilă apariţia unor izotopi stabili ai techneţiului.

16.2.2 METODE DE OBŢINERE

Techneţiu se poate obţine prin fisiunea uraniului, $^{235}_{92}U$, prin bombardarea diferiţilor izotopi ai molibdenului, $^{92-100}_{42}Mo$ cu deuteroni, protoni, neutroni, particule α sau a ruteniului, $^{96}_{44}Ru$ cu neutroni sau particule α, precum şi prin reducerea cu hidrogen a unor combinaţii (Tc_2O_7, TcO_2, Tc_2S_7, NH_4TcO_4, $[AsPh_4][TcO_4]$ etc. Cei mai stabili izotopi ai techneţiului $^{97}_{43}Tc$ şi $^{99}_{43}Tc$ se pot obţine din relaţiile (η, γ) şi (d, 2n):

$$^{98}_{42}Mo(\eta,\ \gamma)\ ^{99}_{42}Mo \xrightarrow[67\ ore]{\beta^-} {}^{99}_{43}Tc \xrightarrow[2,1\cdot 10^{-5}\ ani]{\beta^-} {}^{99}_{44}Ru$$

$$^{96}_{44}Ru(\eta,\ \gamma)\ ^{97}_{44}Ru \xrightarrow[2,8\ zile]{K} {}^{97}_{43}Tc$$

Primele probe de techneţiu au fost preparate prin bombardarea cu neutroni sau deutroni au unei foiţe de molibden, iar separările s-au realizat folosind diferite metode chimice. Astăzi, aproape întreaga cantitate de techneţiu este obţinută prin procedeul fisiunii uraniului, sub formă de $^{99}_{43}Tc$. În vederea separării techneţiului, se dizolvă materialul iradiat în acid sulfuric concentrat şi apoi se distilă Tc_2O_7 volatil; se face o purificare prin precipitarea Tc_2S_7 şi după oxidare cu H_2O_2 în mediu amoniacal, se distilă din nou Tc_2O_7 în prezenţă de H_2SO_4. Această metodă nu este indicată pentru a se produce cantităţi mai mari de techneţiu.

G. W. Parker, J. Reed şi *J. W. Ruch* au izolat probe de ordinul miligramelor de techneţiu din cîteva kilograme de uraniu metalic care a fost iradiat într-un reactor nuclear. Proba a fost dizolvată în HCl 37%, nămolul ce conţine UCl_4 a fost oxidat cu H_2O_2 şi apă de brom la clorură de uranil; techneţiu a fost izolat prin repetate precipitări ca Tc_2S_7 şi distalări ca Tc_2O_7. Cantităţi apreciabile de tehneţiu se găsec şi în deşeurile de la fabricile cu procese radioactive, precum şi staţii nucleare. Primul gram din aceste element a fost izolat prin precipitarea techneţiului sub formă de $[Ph_4As][TcO_4]$ în prezenţa unui exces de $[Ph_4As]ClO_4$, apoi sarea mixtă se dizolvă în acid sulfuric concentrat şi se electrolizează soluţia folosind electrozi de platină. Se obţine un depozit

negru de TcO_2 care se dizolvă în $HClO_4$, se distilă Tc_2O_7 format și apoi după reducerea cu hidrogen a Tc_2S_7 precipitată se separă techneţiu metalic (fig. 16.6).

Într-un proces, similar, sarea de arseniu mixtă de forma $Ph_4As[(ClO_4)(TcO_4)]$ se dizolvă în alcool și se trece printr-un anionit formă clorură care reține anionii ClO_4^- și respectiv TcO_4^-, apoi se eluează cu NaOH 2N (din soluția inițială se poate recupera Ph_4AsCl, fiind un reactiv scump). Procesele de extracție cu solvent aplicate în cazul techneţiului se bazează pe un studiu foarte dezvoltat efectuat de *G. E. Boyd* și *L. V. Larson*, incluzînd solvenți cu atomi *donori* (oxigen, azot etc.).

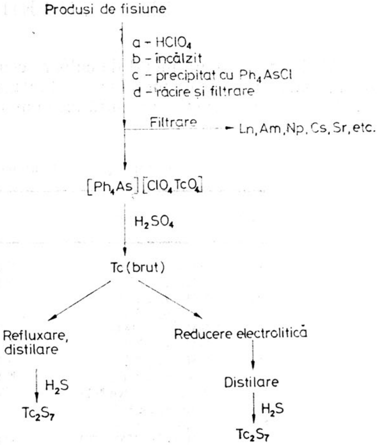


Fig. 16.6. Extracția techneţiului din produșii de fisiune.

Metoda a fost aplicată și în cazul halogenurilor complexe ale techneţiului în stări de valență inferioară, de exemplu $[TcCl_6]^{2-}$ sau $[TcOCl_4]^-$ folosind trioctilfosfinoxid în ciclohexan. Folosind tehnica atomilor marcați s-a urmărit separarea Tc de alte elemente (Mo și Re), coprecipitarea $[Ph_4As][TcO_4]$ realizîndu-se cu compușii respectivi ai molibdenului și reniului. Separarea Tc de Mo și Re s-a realizat și prin metoda polarografică; s-a constatat că ionul TcO_4^- poate fi redus în soluție de hidroxid de sodiu, însă ionii ReO_4^- și MoO_4^{2-} nu. La electroliza unei astfel de soluții, la un potențial controlabil se produce depunerea TcO_2, iar reniul și molibdenul rămîn în soluție.

R.A.G. de Corvalo a arătat că Tc, Mo și Re pot fi separate prin electroforeză; electrolitul constă din sulfat și hidrat de hidrazină, la $pH = 9$, separarea elementelor realizîndu-se după 90 minute la un potențial de 200 V. Techneţiu se poate obține în final prin reducerea cu hidrogen a Tc_2O_7, TcO_2, Tc_2S_7 sau NH_4TcO_4, obținînduse sub formă de pulbere cenușie-argintie. Se pot obține oglinzi aplicate pe diferite materiale; cel mai simplu procedeu este de a trata suprafața interioară a unui tub de porțelan sau metal cu o soluție concentrată de NH_4TcO_4, se usucă suprafața, apoi se reduce cu hidrogen la 600°C.

16.2.3 PROPRIETĂȚI

Technețiu este un metal de culoare cenușie-argintie, cu structură hexagonală compactă, este un metal ($d = 11,50$ g. cm^{-3}) este greu fuzibil (se topește la 2150°C), paramagnetic, prezintă un număr mare de izotopi (tabelul 16.5).

Tabelul 16.5

Izotopii principali ai technețiului

Izotop	Prepararea	Timpul de înjumătățire
^{93}Tc	$^{92}Mo(p, \gamma)^{93}Tc$	^{93}Tc 43,5 minute
	$^{92}Mo(d, n)$ ^{93}Tc	^{93}Tc 2,8 ore
^{94}Tc	$^{94}Mo(d, 2n)^{94}Tc$	52,5 minute
	$^{94}Mo(p, n)^{94}Tc$	
^{95}Tc	$^{95}Mo(p, n)$ ^{95}Tc	^{95}Tc 60 zile
	$^{92}Mo(\alpha, p)^{95}Tc$	^{95}Tc 20 ore
^{96}Tc	$^{95}Mo(p, \gamma)^{96}Tc$	^{96}Tc 51,5 minute
	$^{93}Nb(\alpha, n)^{96}Tc$	^{96}Tc 4,3 zile
^{97}Tc	$^{96}Ru(n, \gamma)^{97}Ru, ^{97}Tc$	^{97}Tc 90 zile
	$^{97}Mo(d, 2n)^{97}Tc$	^{97}Tc $2,6 \times 10^{6}$ ani
^{98}Tc	$^{98}Mo(p, n)^{98}Tc$	2×10^{6} ani
^{99}Tc	$^{98}Mo(n, \gamma)$ ^{99}Mo, ^{99}Tc	^{99}Tc 5,9 ore
	fisiunea U (6,2%)	^{99}Tc $2,12 \times 10^{5}$ ani
^{100}Tc	$^{100}Mo(p, n)^{100}Tc$	15,8 secunde
	$^{99}Tc(n, \gamma)^{100}Tc$	
^{101}Tc	$^{100}Mo(\alpha, n)^{101}Tc$	15 minute

Din punct de vedere chimic, technețiu este stabil în aer uscat, la temperatura obișnuită, în aer umed se acoperă cu o peliculă fină de oxid, în treaptă de valență inferioară; la 300°C, în aer se formează direct Tc_2O_7. Pulberea de technețiu se dizolvă în HNO_3, apă regală, în amestec de HNO_3 și H_2SO_4; nu este atacat de H_2O_2 sau de HCl. Reacționează destul de greu cu clorul pentru a forma o clorură puțin stabilă ($TcCl_4$). În general, clorurile binare și clorurile complexe ale technețiului sînt mai puțin stabile decît cele de reniu. Această diferență de stabilitate permite separarea technețiului de reniu.

16.2.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Majoritatea aliajelor pe care le formează technețiu cu metalele tranziționale prezintă o mare rezistență la coroziune (chiar mai rezistente decît aliajele cu reniu). Aliajele cu techențiu vor găsi domenii foarte largi de aplicabilitate, în condiții în care nu este dăunătoare radioactivitatea. Secțiunea mică de captură a neutronilor în cazul ^{99}Tc, prezintă o serie de avantaje în construcția reactoarelor. S-a efectuat deja un studiu asupra sistemelor de fază ale technețiului cu unele metale tranziționale și cu lantanide (Mo, Zr,

Nb, Sc, Ti, Hf, V, Ta, Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni, metale platinice și lantanide). Ionul TcO_4^- în concentrații foarte scăzute s-a constatat că este un inhibitor de coroziune pentru oțeluri, dar nu este încă comercializat în baza acestei proprietăți.

16.2.5. COMBINAȚIILE TECHNEȚIULUI

Technețiu formează compuși în diverse trepte de valență de la mono-, di-, tri-, tetra, hexa- și heptavalent. Dăm în tabelul următor cîteva exemple de compuși ai technețiului, număr de coordinare și structura respectivă (tabelul 16.6).

Tabelul 16.6

Tipuri de compuși ai technețiului

Starea de valență	Numărul de coordinare	Configurația	Exemple
Tc(0)d^7	6	octaedric	$Tc_2(CO)_{10}$
Tc(I)d^6	6	octaedric	$Tc(CO)_5Cl$
Tc(II)d^5	6	octaedric	$[Tc(diars)_2Cl_2]$
Tc(III)d^4	6	octaedric	$[Tc(diars)_2Cl_2]^+$
Tc(IV)d^3	6	octaedric	TcO_2
	6	octaedric	$[TcX_6]^{2-}$, $TcCl_4$
Tc(V)d^2	6	octaedric	TcF_6^-
	8	—	$[Tc(diars)_2Cl_4]^+$
Tc(VI)d^1	6	octaedric	TcF_6
Tc(VII)d^0	4	tetraedric	TcO_4^-
	9	prismă trigonală cu fețe centrate	TcH_9^{2-}

Cele mai stabile combinații corespund technețiului tetra și heptavalent; totuși conform potențialelor redox respective se comportă ca oxidanți. Dăm mai jos potențialele redox pentru cîteva sisteme, în mediu acid, la 25°C:

$$TcO_4^- + 8\,H^+ + 7e^- \rightleftharpoons Tc + 4H_2O \qquad (+0{,}472\ V)$$

$$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons TcO_2 + 2H_2O \qquad (+0{,}771\ V)$$

$$TcO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Tc^{2+} + 2H_2O \qquad (+0{,}60\ V)$$

Astfel compușii technețiului (IV) în prezența unui exces de oxidant energic ($K_2S_2O_8$, $Ce(SO_4)_2$) se oxidează la TcO_4^-. Acest anion, caracteristic technețiului (VII) este relativ stabil, are caracter oxidant; astfel metalele (Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg) în mediu acid pot reduce compușii technețiului (VII) pînă la technețiu metalic. În mediu de acid clorhidric $SnCl_2$ reduce compușii technețiului (VII) la compușii respectivi ai technețiului (II); chiar acizii halogenați au acțiune reducătoare asupra combinațiilor technețiului heptavalent.

16.2.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Reducerea NH_4TcO_4 cu potasiu metalic, în amestec de etilendiamină și etanol, conduce la un compus cu comportare similară cu acel al reniului (VII), izostructural, cu formula K_2TcH_9, pe baza acelorași criterii chimice și fizice. Compusul acesta este stabil în soluții puternic alcaline, soluțiile diluate reduc azotatul de taliu (I) la taliu metalic, intermediar formîndu-se un precipitat alb. Este de semnalat faptul că K_2TcH_9 este mai reactiv și mai puțin stabil față de compusul similar al reniului (tabelul 16.7).

Tabelul 16.7

Proprietățile K_2TcH_9

	$a_0 = 9{,}64$ Å
	$c_0 = 5{,}56$ Å
δTc—H	1869; 1795; 1779 cm^{-1}
νTc—H	689 cm^{-1}

16.2.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Literatura de specialitate semnalează următorii oxizi pe care îi formează technețiu: TcO_2, Tc_2O_7 și TcO_3.

Dioxidul de technețiu, TcO_2 se poate obține prin descompunerea termică a NH_4TcO_4 sau a Tc_2O_7 și deshidratarea în vacuum a dioxidului de technețiu hidratat, la 250—500°. Se prezintă sub formă de pulbere neagră, ce se poate purifica prin distilare la 900—1100°C, spre deosebire de MnO_2 și ReO_2 care la această temperatură se descompun în Mn_3O_4 și respectiv în Re_2O_7. Dihidratul dioxidului de technețiu, $TcO_2 \cdot 2H_2O$ se poate ușor precipita prin reducerea soluției ce conține ionul TcO_4^-, cu zinc și acid clorhidric, sau prin hidroliza unei soluții calde de halogenotechniat, cu carbonat de sodiu sau carbonat de amoniu, precum și prin electroliza unei soluții neutre sau alcaline de $MTcO_4$ folosind un electrod de platin. Dioxidul de technețiu hidratat, sub formă de suspensie în apă poate fi transformat în TcO_4^- folosind ca oxidant fie apă oxigenată, fie apă de brom în mediu bazic.

Trioxid de technețiu, TcO_3. Mult timp s-a crezut că tehnețiu nu formează un trioxid stabil. De curînd *Fried* și *Hall* semnalează existența unui produs solid volatil, purpuriu, de compoziție $TcO_{3,05}$ ce se produce prin acțiunea oxigenului asupra technețiului între 400—1000°C.

Recent s-a remarcat că oxobromura de technețiu, TcO_3Br, disociază termic cu separare de trioxid (TcO_3).

Heptoxid de technețiu, Tc_2O_7. Se obține prin acțiunea oxigenului (în exces) asupra technețiului metalic la 500°C. Cristalele galbene se topesc la 119,5° conducînd la un lichid galben vîscos care se presupune a fi un polimer și conține probabil technețiu penta- sau hexacordinat. Produsul solid nu este izostructural cu Re_2O_7 și aparent prezintă o simetrie mai scăzută. Oricum, este interesant de remarcat faptul că deși Tc_2O_7 solid este un bun conducător de electricitate, în fază lichidă este rău conducător, situația în cazul Re_2O_7 fiind inversă. Punctul de fierbere evaluat din curba presiunii de vapori este de 311° ± 2°C, valoare ce a fost confirmată de măsurători directe. Este stabil la punctul de fierbere. Compusul are un paramagnetism scăzut inde-

pendent de temperatură. Din punct de vedere chimic, se dizolvă uşor în apă cu formare de acid pertechneţic $HTcO_4$, este un agent de oxidare mai puternic decît heptoxidul de reniu. La cald Tc_2O_7 poate fi redus cu hidrogen pînă la techneţiu metalic, iar cu techneţiu metalic pînă la TcO_3. Prin acţiunea amoniacului Tc_2O_7, în prezenţa apei, conduce la NH_4TcO_4. Heptoxidul de techneţiu este solubil în dioxan, cu care formează un compus de adiţie stabil.

Oxoacizi şi oxosăruri. *Acidul pertechneţic*, $HTcO_4$ se formează în soluţie prin acţiunea apei asupra heptoxidului de techneţiu sau prin oxidarea dioxidului de techneţiu cu apă oxigenată. Soluţia diluată de $HTcO_4$ este incoloră, dar devine roşie prin evaporare, separîndu-se cristale roşii, higroscopice, de compoziţie $HTcO_4$. Acidul pertechneţic este similar cu acidul perrenic, poate fi titrat în prezenţă de indicator roşu de metil. Sărurile acidului pertechneţic, numite *pertechnetaţi*, au formula generală $MTcO_4$, unde $M = NH_4^+$, K^+, $AsPh_4^+$, PPh_4^+ etc. A fost determinată solubilitatea pentru $KTcO_4$ fiind intermediară între aceea a $KReO_4$. şi $KMnO_4$.

Sărurile ce conţin cationi voluminoşi organici sau complecşi; *nitron*, $[AsPh_4]^+$, $[PPh_4]^+$ sînt greu solubili în apă şi pot fi folosiţi la determinarea gravimetrică a techneţiului. Sărurile acidului pertechneţic au un caracter puternic oxidant (mai puternic decît perrenaţii), însă comportarea faţă de diferiţi agenţi reducători a fost mult discutată, în special în ce priveşte mecanismele de reacţie. O reacţie caracteristică este oxidarea soluţiilor de acid clorhidric concentrat prin eliminare de clor (perrenaţii nu reacţionează în condiţii similare). Pertechnaţii sînt în general incolori (exceptînd cazul cînd cationul este colorat) şi stabili. Pertechnatul de potasiu se topeşte la 540°C, însă la 500°C devine galben (culoarea fiind reversibilă) şi fierbe (sau sublimă) în jur de 1000°C fără descompunere. În stare solidă, $MTcO_4$ au fost studiaţi prin difracţie de raze X, dovedindu-se configuraţia aproape tetraedrică. Sarea de potasiu are structură tip scheelit ($CaWO_4$); celula elementară pentru $KTcO_4$ este mai mare decît pentru $KReO_4$, în schimb distanţele $M-O$ sînt aproape aceleaşi ($Tc-O = 1{,}75$ Å; $Re-O = 1{,}77$ Å şi $Ru-O = 1{,}79$ Å). Sărurile metalelor alcaline pot fi distilate fără modificări, pe cînd sarea de amoniu se descompune la încălzire pînă la TcO_2 pur. Toate sărurile metalelor alcaline sînt reduse de hidrogen între 400—1000°C, rezultînd techneţiu metalic impurificat cu alcalii, care sînt greu de îndepărtat total.

16.2.5.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Cercetările privind compuşii techneţiului cu sulf, selen şi telur sînt de dată recentă şi nu avem date suficiente. Tc_2S_7 se poate obţine prin precipitare cu H_2S din soluţii de $KTcO_4$, în mediu de HCl $2-4N$ sau H_2SO_4.

Heptasulfura de techneţiu se separă cantitativ sub formă unui material brun-negru, care la uscare se transformă într-o pulbere fină. La încălzire în vacuum, datorită unei stabilităţi reduse se disociază în TcS_2 şi sulf liber, iar în atmosferă de oxigen, uneori cu incandescenţă, trece în Tc_2O_7. Se dizolvă în compuşi oxidanţi cum sînt HNO_3, apă de brom şi H_2O_2, cu formarea anionului TcO_4^-, în schimb, nu este atacată de HCl, H_2SO_4 şi sulfură de sodiu. Există indicaţii cu privire la formarea heptaseleniurii de techneţiu, Tc_2Se_7

folosind metoda de a barbota H_2Se printr-o soluție acidă de $KTcO_4$. *Dicalcogenurile* TcS_2 și $TcSe_2$ se obțin foarte bine prin încălzirea heptasulfurii sau heptaseleniurii cu sulf și respectiv cu seleniu într-o bombă, la temperaturi în jur de 1000°C. Din disulfură se poate elimina excesul de sulf prin sublimare în vacuum. Din date de raze X se constată că TcS_2 este izostructurală cu MoS_2. Ambele dicalcogenuri sînt insolubile în hidroxizi alcalini sau soluții de sulfuri alcaline în HCl, H_2SO_4, dar ca și heptacalcogenurile se oxidează cu HNO_3 la $HTcO_4$.

Ditelurura techneţiului, $TcTe_2$ se poate obține direct din elemente, prezentîndu-se ca o pulbere neagră cu rețea monoclinică. În general, dicalcogenurile techneţiului, TcX_2 (X_2 = S, Te, Se) fac parte dintre cele mai stabile dicalcogenuri, prezentînd proprietăți de semiconductor, diamagnetice.

16.2.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL ȘI FOSFORUL

La acțiunea amoniacului gazos pur, asupra NH_4TcO_4, la temperatura de 500°C s-a constatat că pulberea de techneţiu formată, reține azot, separîndu-se un compus nestoichiometric de tip $Tc_3N_{0,7}$. Se prezintă ca un produs negru care elimină treptat azotul peste 800—900°C.

La încălzirea techneţiului cu fosfor roșu, în tub închis, s-au semnalat unele faze de fosfuri ale techneţiului folosind metoda tensimetrică și raze X. Astfel, sînt discuții în jurul fosfurilor Tc_2P și TcP, între acești doi produși avînd loc o reacție reversibilă, în funcție de presiunea la echilibru.

16.2.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Techneţiu activat obținut prin reducerea NH_4TcO_4 este atacat la 900°C de oxidul de carbon formîndu-se o fază presupusă carbură, cu stabilitate redusă. Sistemul Tc—C nu a fost complet studiat, de aceea nu sînt date precise privind comportarea pulberii de Tc în atmosferă de metan sau direct cu cărbune, la diferite temperaturi. Prin analogie cu reniu s-au obținut siliciurile techneţiului: Tc_5Si_3 (rețea W_5Si_3), TcSi (rețea FeSi) și Tc_4Si_7 (rețea tip $TiSi_2$) prin încălzirea componentelor, în stare pulverulentă în atmosferă de argon.

16.2.5.6. COMPUȘI CU BORUL

Techneţiu formează similar cu reniu următoarele boruri: Tc_3B, Tc_7B_3 și TcB_2. Aceste boruri au fost puse în evidență în sistemul Tc-B. Între metodele de preparare s-a folosit fie prin sinterizarea directă a elementelor la 1200°C, fie prin reducerea metalotermică, din TcO_2 și bor, cînd oxigenul se elimină sub formă de BO volatil; de asemenea se poate folosi metoda electrolizei în topitură ($TcO_2 + KBO_2 + KF$).

Compusul Tc_3B, prezintă o structură tip Re_3B; Tc_7B_3 cristalizează în rețea tip Cr_7C_3 (cu atomi de bor izolați); TcB_2 cristalizează în rețea tip ReB_2 (atomii de bor formînd rețele hexagonal împachetate).

16.2.5.7. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Technețiu, în diferite trepte de valență formează halogenuri, pseudohalogenuri și oxohalogenuri (tabelul 16.8).

Tabelul 16.8

Halogenuri și oxohalogenurile technețiului

(IV)	(V)	(VI)	(VII)
$TcCl_4$	TcF_5	TcX_6 (X = F, Cl)	
$[TcX_6]^{2-}$ (X = F,Cl,Br,I)	$[TcF_6]^-$	$TcOF_4$ $[TcF_8]^{2-}$ $[TcF_7]^-$	TcO_3X (X = F, Cl)
$[Tc_2OCl_{10}]^{4-}$	$TcOX_3$ (x = Cl, Br)		
$[Tc(CN)_6]^{2-}$	$[TcOCl_4]^-$		

Halogenurile simple și complexe ale technețiului (IV) hidrolizează cu mare ușurință la $TcO_2 \cdot 2H_2O$, iar în prezența oxidanților energici trec în pertechniați foarte stabili.

Tetraclorura de technețiu, $TcCl_4$, sub formă de cristale roșii, se obține din acțiunea directă a clorului asupra technețiului sau acțiunea CCl_4 asupra Tc_2O_7 în tub închis, sublimă în curent de clor, fără descompunere. Este stabilă, susceptibilitatea sa magnetică este diferită de $ReCl_4$. Din punct de vedere chimic este mai puțin reactivă decît $ReCl_4$; se dizolvă în apă formînd o soluție galbenă care hidrolizează încet (asemănător cu $PtCl_4$). Se dizolvă în HCl cu formarea ionului $[TcCl_6]^{2-}$. La tratare cu oxigen în anumite condiții conduce la formarea de oxocloruri ale Tc (VII). Technețiu (IV) formează halogenuri complexe ce conțin ionul $[TcX_6]^{2-}$ unde X = F, Cl, Br, I.

Fluorotechnații, $M_2[TcF_6]$ se formează ca produși de descompunere la hidroliza parțială a TcF_5. Ceilalți halogenotechnați se obțin prin reducerea pertechniaților chiar cu acizii halogenați respectivi sau prin reacții de schimb între HX și $[TcCl_6]^{2-}$. În cazul reducerii TcO_4^- cu HCl s-ar forma intermediar oxoanionul $TcOCl_4^-$ care în final este redus la specia $[Tc_2OCl_{10}]^{4-}$, iar în exces de HCl 12M trece în $[TcCl_6]^{2-}$. Halogenotechniații (IV) au structură similară cu $[PtCl_6]^{2-}$. Din punct de vedere chimic hidrolizează mai rapid decît halogenorenații (IV), separîndu-se $TcO_2 \cdot nH_2O$. Prin adăugarea de KCN la o soluție în metanol de K_2TcI_6 se separă cristale roșu închis de $K_2[Tc(CN)_6]$.

Pentafluorura de technețiu, TcF_5 a fost recent izolată la trecerea unui amestec de fluor și azot peste technețiu încălzit la roșu. Se prezintă ca un solid galben, mai stabil decît omologul său ReF_5. Măsurători de raze X arată că TcF_5 este izostructurală cu CrF_5, nu conține unități tetramere ca în cazul pentafluorurilor de niobiu, tantal, molibden, osmiu și ruteniu. Pentafluorura de technețiu lichidă atacă sticla, printre produșii de descompunere identificîndu-se TcF_4O. Fluorurile complexe conțin ionul $[TcF_6]^-$ care se formează la tratarea TcF_6 cu MI, în mediu de IF_5. Se prezintă sub formă de produși

galbeni, sărurile de sodiu şi potasiu fiind izostructurale cu compuşii respectivi ai Ru (V) şi Os (V). $M[TcF_6]$ sînt paramagnetice (μ = 2,25 MB). Techneţiu (V) formează şi unele oxohalogenuri stabile, $TcOX_3$ unde X = Cl, Br, de culoare brună, care sublimă fără descompunere la 900°C, respectiv 400°C şi care în timp hidrolizează la $TcO_2 \cdot nH_2O$. Techneţiu formează halogenuri de tipul TcX_6 unde X = F, Cl. Hexafluorura se formează cantitativ din elemente, în sistem static, la 400°C, însă în sistem fluidic apare impurificată cu TcF_5. La temperatura obişnuită se prezintă sub forma unui solid galben-auriu. Este mai puţin volatilă decît ReF_6; momentul magnetic (μ = 0,45 MB) arată o valoare mult mai scăzută faţă de momentul calculat μ_{calc} = 1,0 MB, pentru un compus octaedric. Din punct de vedere chimic TcF_6 se aseamănă cu ReF_6, dar se reduce mai uşor. În prezenţa apei depune uşor în timp $TcO_2 \cdot nH_2O$. La tratarea TcF_6 cu KCl în mediu de IF_5 se reduce la $KTcF_6$; însă în prezenţă de KI reducerea are loc pînă la K_2TcF_6.

Hexafluorura de techneţiu reacţionează cu NO, FNO şi FNO_2 pentru a forma $NOTcF_6$, $(NO)_2TcF_8$ şi NO_2TcF_7 care au fost formulate ca săruri. De asemenea reacţionează cu $N_2H_6F_2$ formînd $N_2H_6[TcF_6]$.

Oxofluorura de techneţiu, $TcOF_4$ a fost izolată printre produşii de reacţie dintre fluor şi techneţiu. Se prezintă sub formă de cristale albastre şi respectiv verde; forma albastră este izostructurală cu $ReOF_4$, dar are temperatura de topire mai ridicată, iar forma verde, hexagonală, reprezintă un trimer de tipul $(TcOF_3F_{2/2})_3$.

Hexacluorura de techneţiu, $TcCl_6$ se prezintă ca un produs verde, volatil, analog cu $ReCl_6$, care se obţine prin acţiunea clorului asupra unei oglinzi metalice de techneţiu. Este instabilă, se descompune rapid, la încălzire, în $TcCl_4$; prin hidroliză formează $TcO_2 \cdot nH_2O$ şi TcO_4^-. De semnalat că $TcCl_6$ este singura hexaclorură cunoscută în seria metalelor tranziţionale 4*d*.

Techneţiu (VII) formează oxohalogenuri de tipul TcO_3X (X = F, Cl). Trioxofluorura de techneţiu rezultă prin acţiunea fluorului asupra TcO_2 la 150°C. Se prezintă ca o substanţă galbenă, cu proprietăţi fizice intermediare între cele ale MnO_3F şi ReO_3F.

Trioxoclorura de techneţiu, TcO_3Cl se obţine prin acţiunea HCl 12*M*, într-o soluţie de $KTcO_4$ în acid sulfuric 18*M*; se extrage în cloroform o substanţă incoloră, stabilă în absenţa apei.

16.2.5.8. COMBINAŢII COMPLEXE

Techneţiu similar cu reniu formează o serie de halogeno- şi oxohalogenocomplecşi pe care i-am discutat în capitolul halogenuri. În ultimii ani s-au efectuat studii privind obţinerea carbonilului de techneţiu şi derivaţi (fig. 16.7).

Hieber şi colaboratorii folosind o metodă similară cu aceea recomandată în cazul carbonilului de reniu, acţiunea monoxidului de carbon, sub presiune, asupra NH_4TcO_4, la temperatura de 205°C, obţine $Tc_2(CO)_{10}$. În figura următ-

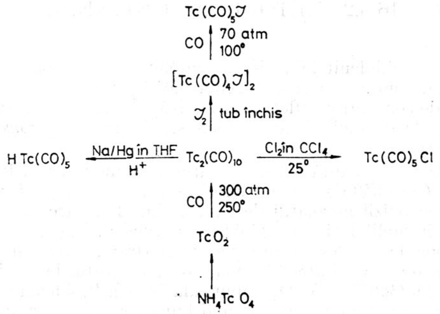


Fig. 16.7. Reacțiile derivaților carbonilului de techneţiu.

toare se indică reacţiile caracteristice de substituţie, adiţie conducînd la halogenometalcarbonili, hidrura respectivă, π — ciclopentadienilmetalcarbonil, dibenzen techneţiu etc.

16.3. RENIU

16.3.1. ISTORIC ŞI STARE NATURALĂ

În anul 1925, *W. Noddack* şi *I. Tache*, pe baza spectrului de raze X asupra unui concentrat provenit din prelucrarea unui mineral de platină au anunțat descoperirea elementului cu număr atomic 75. Elementul pe care soţii *Noddack* l-au denumit *reniu*, după numele fluviului *Rhin*, a fost descoperit, în acelaş an în compuşi de mangan, independent de *F.H. Lering, J.F.G. Druce, I. Heyrovscky* şi *V. Dolejsěk* ultimii au confirmat prezenţa lui prin metoda polarografică.

În 1928 s-a izolat primul gram din acest element, folosind *columbit* şi *gadolinit*, care au un conţinut de $10^{-7}\%$ de reniu. Tot în 1928 soţii *Noddack* au obţinut reniu dintr-un *molibdenit* din Norvegia.

În natură, reniu se găseşte în stare liberă în fierul meteoric şi sub formă de combinaţii în mineralele altor elemente, extrem de dispersat. Conţinutul reniului din scoarţa pămîntului este de $1 \times 10^{-7}\%$ (parametru Clark). Reniul se găseşte în *columbit* (Fe, Mn)[(Nb, Ta)$_2$O$_6$], *gadolinit* $Y_2FeBe_2[Si_2O_{10}]$, *sperrylit* ($PtAs_2$), în platina nativă şi în molibdenit (MoS_2). Astăzi cea mai mare cantitate de reniu se extrage din deşeurile de la prelucrarea molibdenitei.

16.3.2. METODE DE OBȚINERE

Deoarece molibdenitele (sulfuri complexe de molibden, cupru, zinc, fier etc.) au un conținut scăzut în reniu 0,015% este necesar să fie supuse unor operații de concentrare (flotație selectivă). În vederea extragerii reniului din concentratele de molibdenit se folosește fie *metode pirometalurgică*, fie *hidrometalurgică*.

Prin prăjirea oxidantă a concentratului de molibdenit, la temperaturi cuprinse între 600—650°C, în mare exces de aer, rezultă oxizii volatilii (SO_2, Re_2O_7, MoO_3) și oxizii nevolatili de cupru, zinc, fier care în prezența MoO_3 se transformă în molibdați greu solubili și nevolatili. Prăjirea se face în cuptoare, iar camerele de desprăfuire permit separarea produșilor volatili, pe baza diferenței de volatilitate, în funcție de temperaturile de fierbere a SO_2 (—10,1°C), Re_2O_7 (360°C) și MoO_3 (sublimă la 740°C). Problema cea mai importantă este separarea reniului în cele mai bune condiții și anume: asigurarea distilării totale a Re_2O_7, captarea și tratarea chimică în vederea solubilizării heptoxidului de reniu în apă, evaporarea soluției și precipitarea $KReO_4$ care este materia primă pentru obținerea celorlalte combinații ale reniului, precum și ale reniului metalic.

Pe cale hidrometalurgică, concentratele de molibdenit se pot dezagrega cu HNO_3 conc. aduse la sec în prezență de H_2SO_4 conc. și apoi supuse distilării la temperatură în jur de 350°C, în curent de aer sau la 200°C în curent de HCl; o variantă a acestui procedeu folosește distilarea directă a produsului uscat obținut prin dezagregarea cu acid azotic. Produsul obținut după distilare, conține Re_2O_7 impurificat cu MoO_3, se dizolvă în apă, se tratează cu H_2S pentru a precipita sulfurile de reniu și molibden. Amestecul de sulfuri se dizolvă în HNO_3, se aduce la sec, apoi se tratează cu KCl în mediu apos cînd precipită $KReO_4$.

În vederea unei separări cît mai eficiente a reniului, atît provenit din metoda pirometalurgică, cît și hidrometalurgică, purificarea soluțiilor finale ce conțin $HReO_4$ și extragerea reniului se realizează prin următoarele procedee: precipitarea unui compus mai greu solubil ($KReO_4$ sau perrenatul unei baze organice sau sulfură de reniu); concentrarea metalului sau a dioxidului de reniu pe pilitură sau burete de fier, în mediu acid; metoda schimbului ionic sau adsorpției; depunerea electrolitică; extracție cu solvent.

Prima metodă este cea mai simplă, cînd produsul final trebuie să fie $KReO_4$ (la adăugare de KCl sau $KHSO_4$ se precipită $KReO_4$). În procesul concentrării, soluția acidulată cu H_2SO_4 se tratează cu fier spongios la 80—85°, ionii ReO_4^- și MoO_4^{2-} sînt reduși la metale sau oxizi insolubili. Metoda adsorpției și schimbului ionic au fost utilizate pentru separarea reniului de molibden (anionii au sarcini diferite), iar în mediu acid molibdatul trece în formă cationică MoO_2^+). Folosind Amberlit IRA-400, rășina a reținut ambii anioni ReO_4^- și MoO_4^{2-}, molibdenul se eluează cu soluție 10% NaOH, urmată de eluarea reniului cu o soluție HCl 7N.

Reniul metalic se obține prin reducerea perrenaților alcalini, a oxizilor (Re_2O_7, ReO_2), a sulfurilor (ReS_2, Re_2S_7) sau a oxohalogenurilor ($ReOCl_4$,

$ReOF_4$, ReO_3Cl, ReO_2F_2) cu hidrogen la cald, prin descompunerea termică a NH_4ReO_4, ReO_2, Re_3Cl_9 și $(NH_4)_2[ReI_6]$, descompunerea pe catod a $Re_2(CO)_{10}$, precum și prin electroliza soluțiilor acide de perrenați.

Reducerea perrenaților alcalini în curent de hidrogen la 400—500°C, rezultă în prima fază ReO_2; încălzirea la 1000°C conduce la reniu metalic impurificat cu săruri ale metalelor alcaline. În cazul folosirii compușilor lipsiți de alcalii, puritatea reniului este de 99,99%. Descompunerea termică a NH_4ReO_4, Re_3Cl_9 sau $(NH_4)_2[ReI_6]$, la 700°C, în prezența unui fir de wolfram sau platină conduce la depunerea reniului în stare compactă, stratul de reniu fiind aderent pe filamentul respectiv. Reniu de înaltă puritate se poate obține prin descompunerea termică a $Re_2(CO)_{10}$ pe catod încălzit, în atmosferă inertă de heliu sau dioxid de carbon. La electroliza unei soluții de $KReO_4$ în mediu de acid sulfuric, folosind catod din Mo, W, Pt, Rh, Cr, Ni se depune un strat aderent și strălucitor de reniu metalic.

16.3.3. PROPRIETĂȚI

Reniu metalic, în stare compactă este un metal alb argintiu (sub formă de pulbere este negru) cu structură hexagonal compactă, are densitatea 20,996 $g \cdot cm^{-3}$, se topește la 3180°C, are temperatura de fierbere 5630°C, paramagnetic. Se cunosc izotopii naturali ^{187}Re și ^{185}Re și s-au preparat izotopii artificiali ^{186}Re, ^{188}Re, ^{189}Re, ^{184}Re.

Proprietățile mecanice ale reniului au fost studiate mai ales pe fire bimetalice (probele obținute prin sinterizarea pulberii sînt casante și fragile la rece, dar se pot deforma prin forjare la 800°C); firele bimetalice cu miez de wolfram prezintă o rezistență de 50,6 kg/mm^2 la o alungire de 24%. Duritatea Brinell a reniului este de 250 kg/mm^2. Căldura specifică la 20°C este de 0,0322 $cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$. Rezistivitatea unei sîrme obținută prin descompunerea clorurii, la temperatura de 1800°C, este în jur de 20 $ohm \cdot cm \cdot 10^6$ coeficientul de temperatură a rezistivității reniului determinat pe un fir bimetalic este mai mic decît coeficientul wolframului ($3,11 \times 10^{-3}$ față de $4,6 \times 10^{-3}$). La temperatura de 0,95 K reniul devine superconductor.

Spectrul reniului este bogat în linii caracteristice și anume în domeniul vizibil se menționează liniile: 4889,15 Å, 5275,57 Å, 5270,89 Å, 7912,94 Å și 7640,93 Å.

Din punct de vedere chimic reniul are reactivitate chimică redusă și comportarea sa față de diferiți agenți chimice depinde de gradul de diviziune. În stare compactă nu reacționează cu oxigenul decît la temperaturi ridicate; pulberea fin divizată de reniu metalic se oxidează, peste 200°C cu formare de Re_2O_7, iar în aer umed conduce la $HReO_4$. În stare compactă, sub formă de fire, reniul este atacat de oxigen la 1600°C; prin aliere rezistența reniului față de oxigen este redusă. În sistemul Re—O se cunosc oxizii Re_2O_3, ReO_2, ReO_3, Re_2O_5 și Re_2O_7, oxoacizi și oxosărurile dintre care cei mai stabili sînt perrenații.

La cald, reniul se combină cu sulful sau seleniul obținîndu-se calcogenurile cele mai stabile de tipul ReX_2. Azotul și amoniacul nu reacționează

direct cu reniu nici la 1000°C. În schimb reniul, în tub închis, la temperaturi ridicate reacţionează direct cu fosforul roşu, siliciu, arsen, formînd sisteme binare: Re_2P, ReP, Re_3P_4, Re_5Si_3, ReSi, $ReSi_2$ şi Re_3As_7. Reniu spre deosebire de molibden şi wolfram nu reacţionează direct cu carbonul şi nici cu hidrocarburi; cel mult s-a semnalat că în urma acestui tratament proba de reniu devine sfărîmicioasă. Reniu metalic se combină direct, în anumite condiţii de temperatură, cu halogenii formîndu-se halogenuri în diverse trepte de valenţă; prin acţiunea unui amestec de halogen şi oxigen se formează şi oxohalogenurile $ReOX_3$, $ReOX_4$, ReO_2X_2, $ReOF_5$, ReO_3X şi ReO_2X_3. Reniul este insolubil practic în HX (X = F, Cl) dar se dizolvă uşor în HNO_3, H_2SO_4 la cald, în $HClO_4$ conc., în perhidrol, apă de clor, apă de brom etc.

La temperaturi înalte, reniul este foarte rezistent faţă de unele metale topite. Prin metoda electrolitică, folosind catode din diferite metale, baia electrolitică conţinînd $KReO_4$ şi săruri ale metalelor respective s-au preparat o serie de aliaje ale reniului cu metale tranziţionale. Aliajele (Re—M), (M = metal tranziţional) păstrează rezistenţa la coroziune. Aliajul Re—W este rezistent la coroziune şi menţine proprietăţile refractare ale componentelor. Unele aliaje ale reniului sînt folosite la dispozitive electrice, termocuple (Pt-Re). Unele aliaje ale reniului sînt foarte dure, mai ales cînd se adaugă cantităţi mici de B, Si sau Be.

În ultimii ani s-au făcut studii interesante cu privire la sistemele binare ale reniului cu molibden, niobiu, hafniu, metale platinice, fier, cobalt, nichel sau aliminiu.

16.3.4. ÎNTREBUINŢĂRI

Obţinerea reniului din reziduurile de la prelucrarea minereurilor diferitelor metale, precum şi proprietăţile mecanice superioare, rezistenţa la temperaturi înalte, rezistenţa la acţiunea unor acizi, a făcut ca acest metal să fie preţuit în tehnică. Se pare că filamentele de reniu pentru becurile electrice cu incandescenţă sînt mai stabile decît cele de wolfram, iar filamentele bimetalice (din wolfram acoperite cu reniu) din lămpile catodice, micşorează volatilitatea wolframului.

Reniul tinde să înlocuiască wolframul în filamentele becurilor; de asemenea serveşte ca adaos la prepararea unui număr mare de aliaje cu diferite metale tranziţionale, cu metale platinice, contribuind la modificarea durităţii, maleabilităţii, ductibilităţii, a rezistenţei mecanice, creşterea punctului de topire, volatilitatea redusă, se oxidează greu şi sînt rezistente la numeroşi agenţi chimici. Se recomandă, astfel, aliaje dure şi antiacide din reniu cu un conţinut de 50—90% wolfram, molibden, crom sau tantal, nichel şi cobalt. Reniul se utilizează aliat cu platina şi rodiu la obţinerea termoelementelor pentru măsurarea temperaturilor înalte (pentru temperaturi peste 1900°C). Din reniu metalic şi aliajele lui se confecţionează contacte şi întrerupătoare cu mare duritate, care sînt folosite în circuite electrice.

Datorită rezistenței reniului față de acizi, s-a propus acoperirea cu reniu a tablei din care se confecționează rezervoare pentru păstrat acizii. *Prin depunerea de reniu pe suprafețe metalice se realizează oglinzi, cu putere mare de reflectare.* Reniul metalic, precum și unii compuși ai săi se utilizează în industria chimică drept *catalizatori* în procesele de hidrogenare și reducere, în industria acidului sulfuric, la obținerea cloroformului, la dehidrogenarea alcoolului izoamilic și în general a alcoolilor (ReS_2).

16.3.5. COMBINAȚIILE RENIULUI

Reniul formează compuși în diferite stări de valență, dintre care cea mai mare stabilitate o prezintă combinațiile ce corespund valenței patru și șapte. În tabelul următor dăm cîteva exemple caracteristice, de compuși în diferite stări de valență, precum și stereochimia lor (tabelul 16.9).

Tabelul ***16.9***

Tipuri de compuși ai reniului

Starea de oxidare	Număr de coordinare	Geometria	Exemple
Re(−1)	5	octaedric	$[Re(CO)_5]^-$
Re(O)d^7	6		$Re_2(CO)_{10}$
Re(I)d^6			$\pi-C_5H_5Re(CO)_3$
	6	octaedric	$Re(CO)_5Cl$, $K_5[Re(CN)_6]$
			$Re(CO)_3py_2Cl$
Re(II)d^5	6	octaedric	$Re(diars)_2Cl_2$
Re(III)d^4	5	bipiramidă	
		trigonală	$Ph_3POReCl_3$
	6	octaedric	$ReCl_2acac(PPh_3)_2$, $Re_2X_8^{2-}$, $Re_3X_{9+n}^n$,
			$Re_3X_9L_3$ $ReCl_4$
Re(IV)d^3	6	octaedric	K_2ReCl_6, ReI_4 Py_2, $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$
Re(V)d^2	5	bipiramidă	
		trigonală	$ReCl_5$, ReF_5
		piramidă	
		pătrată	$[ReOX_4]^-$
	6	octaedric	$[ReOCl_5]^{2-}$, $ReOCl_3(PR_3)_2$
Re(VI)d^1	8	dodecaedrică	$K_3[Re(CN)_8]$
	6	octaedric	ReO_3, ReF_6
	8	dodecaedric	$[Re(CN)_8]^{2-}$
Re(VII)d^0	4	tetraedric	ReO_4^-, Re_2O_7, ReO_3Cl
	6	octaedric	$ReO_3Cl_3^{2-}$
	7		ReF_7
	9		ReH_9^{2-}

Combinațiile reniului (I) au o stabilitate redusă și se prepară în mediu inert, prin reducerea $KReO_4$ în mediu acid cu amalgam de zinc. Combinațiile reniului (I) se oxidează, în prezența oxidanților energici, la compuși perrenici, iar în mediu de acid halogenat la halogenuri complexe de tipul $[ReX_n]^{(n-1)-}$. Ca exemple de compuși ai reniului (I) semnalăm: Re_2O, ReI, $M_5[Re(CN)_6]$, precum și halogenometacarbonilii $Re(CO)_5X$, $Re(CO)_4X_2$, $Re(CO)_3PyX$.

Combinațiile reniului (II) sînt puțin stabile și rezultă, în absența aerului, prin reacțiile de disproporționare ce le suferă compușii reniului (III) și respectiv (IV) conform reacțiilor:

$$9Re(III) \rightleftharpoons 6Re(II) + 2Re(IV) + Re(VII)$$

$$5Re(IV) \rightleftharpoons 3Re(II) + 2Re(VII)$$

Printre exemplele de compuși ai Re (II) se indică: ReO, ReI_2, ReS, $ReCl_2 \cdot 4H_2O$, $[ReCl_4]^{2-}$, $[Re(OH)_3Cl]^{2-}$, $ReX_2 \cdot (PR_3)_2$ și $ReX_2 \cdot (AsR_3)_2$.

Combinațiile reniului (III) sînt mai stabile decît cele corespunzătoare manganului, sînt intens colorate și au tendință accentuată de complexare. Se obțin în absența aerului, prin acțiunea directă a elementelor; ca exemple menționăm: Re_2O_3, Re_3X_9, $Re_3X_{10}^-$, $Re_3X_{11}^{2-}$, $Re_3X_{12}^{3-}$, $Re_2Cl_8^{2-}$ etc. Tendința de oxidare a compușilor de reniu (III) la compuși în trepte de valență superioare, tetra- și heptavalente este accentuată în mediu alcalin și este redusă în mediu acid. Soluțiile compușilor de reniu (III) se aseamănă cu cele de fier (III) colorîndu-se în albastru în prezență de $K_4[Fe(CN)_6]$ și în roșu în prezență de KSCN.

Combinațiile reniului (IV) sînt bine caracterizate, apar într-un număr mare, fiind specifice reniului; se transformă mai ușor în compuși ai reniului (VII) decît în cazul manganului, oxidarea poate fi realizată în mediu slab acid (HCl) sau în mediu alcalin cu oxigen, Cl_2, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, cu săruri de Fe (III), de Ce (IV) etc. Se prepară combinațiile reniului (IV) prin oxidarea reniului metalic cu oxigen la cald sau prin reducerea $KReO_4$, în mediu acid, cu diverși reducători (KI, $SnCl_2$, $TiCl_3$, $CrCl_2$). Reniu (IV) formează pe lîngă compușii binari ReO_2, ReX_4 și o serie de anioni complecși de tipul ReX_6^{2-}, $[Re(ON)X_5]^{2-}$, $[Re_2OX_{10}]^{4-}$, $[ReO_2(CN)_4]^{4-}$.

Combinațiile reniului (V) rezultă prin reducerea moderată a compușilor reniului (VII) în mediu puternic acid; ca reducători se folosesc ($SnCl_2$, CrX_2, Bi/Hg). Se cunosc un număr redus de compuși ai reniului (V) fiind stabili numai în mediu puternic acid, altfel se disproporționează, în mediu apos în compuși ai reniului (VII) și (IV), atît în mediu bazic cît și acid:

$$3Re\,(V) \rightleftharpoons 2Re\,(IV) + Re\,(VII)$$

În prezența aerului, combinațiile reniului (V) se oxidează ușor la compuși ai reniului (VII); oxidarea are loc și în prezență de $KMnO_4$, KIO_3, $HgCl_2$, $Ce(SO_4)_2$ etc. Menționăm că reniul (V) pe lîngă halogenurile ReX_5 și oxidul Re_2O_5, tinde să formeze combinațiile complexe colorate de tip oxoanioni: $[ReOX_4]^-$, $[ReOX_5]^{2-}$, $[ReF_6]^-$, $[Re(CN)_8]^{3-}$, $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$, $[ReO_2(SCN)_3]^{3-}$, $[ReO_2Py_4]^+$, $ReOX_3(PR_3)_2$.

Combinațiile reniului (VI) se obțin prin reducerea combinațiilor reniului (VII) sau prin oxidarea celor tri-, tetra-, sau pentavalente. Spre deosebire de combinațiile manganului (VI), combinațiile Re (VI) au stabilitate mai

redusă în mediu apos şi chiar în mediu de hidroxizi alcalini; se disproporţionează în compuşii corespunzători ai reniului (IV) şi (VII).

$$3Re(VI) \rightleftharpoons 2Re(VII) + Re(IV)$$

Se cunosc un număr limitat de compuşi ai reniului (VI), caracterizîndu-se printr-o pronunţată reactivitate: ReO_3, ReX_6, $ReOX_4$, ReO_2X_2, M_2ReO_4, $M_2[(Re(CN)_8]$.

Combinaţiile reniului (VII) se caracterizează printr-o mare stabilitate, prin varietatea tipurilor, prin aceasta deosebindu-se de combinaţiile respective ale manganului (VII). De menţionat că toate combinaţiile reniului (VII) hidrolizează în apă cu formarea anionului ReO_4^-, stabil, iar în mediu bazic acest anion se transformă în anionul mezoperrenic ReO_5^{3-}, spre deosebire de MnO_4^- care se reduce la MnO_4^{2-} compus oxigenat al Mn (VI). Ca exemple de combinaţii ale reniului (VII) menţionăm: K_2ReH_9, Re_2O_7, ReO_4^-, ReO_5^{3-}, ReO_3S^-, ReS_4^{2-}, ReF_7, $ReOF_5$, ReO_2X_3, $ReOX_5$, Re_2S_7 etc.

În afară de combinaţiile reniului corespunzătoare celor şapte stări de valenţă, se cunosc derivaţi metaloorganice, precum şi compuşi interstiţiali de importanţă tehnică (fosfuri, boruri, siliciuri, arseniuri, germaniuri).

16.3.5.1. COMPUŞI CU HIDROGENUL

La reducerea cu potasiu metalic a unei suspensii de $MReO_4$ unde $M = K$, NH_4 în etilendiamină şi apă se separă produşi de culoare albă, diamagnetici. S-au imaginat nenumărate formulări pentru aceşti produşi de sinteză. *A.P. Ginsberg* şi colaboratorii clarifică confuzia ce a dominat peste zece ani în jurul constituţiei acestor compuşi, pe baza datelor de difracţie de raze X, neutroni şi spectre *rmp*. La început s-a formulat ca $KRe \cdot 4H_2O$, ulterior s-a dovedit că aceste specii conţin legături Re—H; hidrura complexă fiind diamagnetică, cu configuraţie d^0 de tipul ReH_9^{2-}. Sărurile anionului ReH_9^{2-} sînt de o stabilitate deosebită pînă la temperatura de 300°C. Soluţiile respective prezintă proprietăţi reducătoare, reducînd la metale ionii: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Bi(OH)_4]^-$ şi Tl^{3+}.

Spectrele *rmp* confirmă echivalenţa celor nouă atomi de hidrogen, datorită prezenţei unei singure linii intense, ce se atribuie legăturii Re—H. Spectrul IR prezintă două benzi la 1846 şi 735 cm^{-1} (tabelul 16.10).

Tabelul 16.10

Proprietăţile K_2ReH_9

Parametrii reţelei:	$a_0 = 9{,}607 \pm 0{,}065$ Å $c_0 = 5{,}508 \pm 0{,}005$ Å
Re—Re	5,51 Å
Re—K	3,83 Å
Re—H	$1{,}68 \pm 0{,}01$ Å
$H-\widehat{Re}-H$	$93{,}6 \pm 0{,}60$
δ Re—H	1931; 1846; 1814 cm^{-1}
ν Re—H	735 cm^{-1}
$\bar{\nu}$ (absorbţie)	46 080 cm^{-1}

Structura anionului ReH_9^{2-} indică că atomul de reniu se află în centrul unei prisme trigonale cu structura următoare (figura 16.8).

Hidrura complexă K_2ReH_9 se descompune uşor în aer umed la $KReO_4$ şi carbonat de potasiu. Este stabilă în soluţie de hidroxid alcalin şi poate fi recristalizată. Agenţii oxidanţi cum este NaClO oxidează compusul foarte repede. În prezenţa ionilor de Tl^+ se

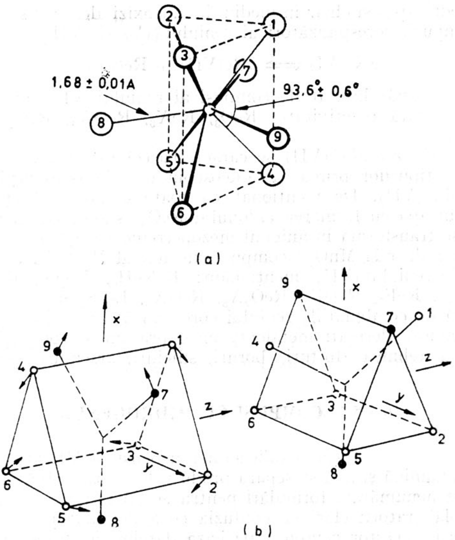


Fig. 16.8. Structura ionului ReH_9^{2-} (*a*) și (*b*).

produce un precipitat alb, care depune în timp taliu metalic de culoare neagră.

Soluțiile apoase de perrenat de potasiu, în prezența a diferiți reducători ca zinc în mediu acid, amalgam de sodiu sau polarografic, prezintă de asemenea proprietăți reducătoare, admițîndu-se că astfel de soluții conțin specii de forma $[ReH_3(OH)_3(H_2O)]^-$.

16.3.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

În sistemul Re—O se cunosc următorii oxizi bine caracterizați $Re_2O_3 \cdot nH_2O$; ReO_2, ReO_3; Re_2O_3 și Re_2O_7, precum și oxizii inferiori hidratați $ReO \cdot H_2O$ și $Re_2O \cdot 2H_2O$ obținuți prin reducerea cu zinc metalic a soluțiilor de acid perrenic.

Oxidul de reniu (III), $Re_2O_3 \cdot nH_2O$ se poate obține prin adăugarea de hidroxizi alcalini la soluții apoase de Re_3Cl_9. Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare neagră, cu solubilitate redusă în apă, dar care menținut

în apă se oxidează ușor la $ReO_2 \cdot nH_2O$. La cald, în mediu bazic suferă următoarea reacție de disproporționare:

$$9Re(III) \rightleftharpoons 6Re(II) + 2Re(IV) + Re(VII)$$

Dioxidul de reniu, ReO_2 se formează prin reducerea parțială a perrenatului de amoniu sau heptaoxidului de reniu cu hidrogen la temperatura de 300°C, sau prin reducerea heptoxidului cu reniu metalic, la 600°C. Dioxidul hidratat, $ReO_2 \cdot 2H_2O$ rezultă prin hidroliza la cald a halogenorenaților (IV) și prin reducerea chimică sau electrochimică a perrenaților în mediu acid,

$$Na_2ReCl_6 + 4NaOH \longrightarrow ReO_2 \cdot 2H_2O + 6NaCl$$

$$2KReO_4 + 3SnCl_2 + 8HCl \longrightarrow 2ReO_2 \cdot 2H_2O + 3SnCl_4 + 2KCl$$

poate fi deshidratat la 650°C în vid înaintat. Dioxidul de reniu se prezintă ca o pulbere cristalină neagră-brună nevolatilă, punct de fierbere $\sim$ 1363°C, slab paramagnetică; valoarea momentului magnetic (0,49 MB la 25°C) nu este semnificativă. Din punct de vedere structural se aseamănă cu dioxizii altor metale tranziționale avînd o structură tip rutil ușor modificată, asemănător cu dioxidul de molibden, aceasta implică o aranjare hexacoordinată a atomului de reniu. Solubilitatea dioxidului de reniu depinde de condițiile de obținere: astfel dihidratul este ușor solubil în acizi halogenați, pe cînd compusul anhidru se dizolvă mai greu. La tratarea dioxidului de reniu cu acid clorhidric concentrat și halogenuri ale metalelor alcaline, în absența aerului, rezultă halogenuri complexe ce conțin ionul monomer $ReCl_6^{2-}$. Hidroxizii alcalini dizolvă dioxidul de reniu formîndu-se soluții de culoare maron ce conțin renați (IV) de forma M_2ReO_3. Agenții oxidanți, cum ar fi apa oxigenată, acidul azotic, apa de clor, apa de brom transformă dioxidul în acid perrenic, $HReO_4$; iar oxigenul, la cald, îl transformă în heptoxid de reniu.

Pentaoxidul de reniu, Re_2O_5 se formează prin reducerea soluțiilor acide de perrenat alcalin, în mediu de acid sulfuric, precum și prin descompunerea termică a perrenatului de arseniu de tipul $[As(C_6H_5)_4][ReO_4]$; se prezintă sub forma unei pulberi de culoare albastru închis, ce se descompune în jur de 200°C.

Trioxidul de reniu (VI), ReO_3 a fost preparat prin reducerea la 300°C a heptoxidului de reniu cu reniu metalic sau dioxid de reniu; reducerea heptoxidului de reniu cu cărbune, monoxid de carbon, sulf sau dioxid de sulf; cea mai bună metodă este descompunerea termică a aductului heptoxidului de reniudioxan. Compusul prezintă un paramagnetism slab. Culoarea variază cu starea de diviziune a probelor; în mod normal se prezintă sub formă de cristale roșii strălucitoare, dar s-au obținut și specii albastre și purpurii. Trioxidul de reniu (VI) are o structură întîlnită și în cazul altor trioxizi, în cazul CrO_3 și WO_3, de tip perovskit (Re—O = 1,87 Å). Trioxidul de reniu (VI) este stabil în aer pînă la 110°C, peste această temperatură se oxidează la

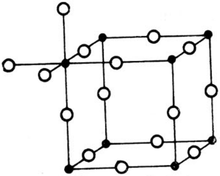


Fig. 16.9. Structura ReO_3 (cercurile pline sînt atomi de Re iar cele goale atomi de O.

Re_2O_7, iar în jur de 614°C în vid sublimă cu separare de Re_2O_7 și ReO_2 (fig. 16.9).

Din punct de vedere chimic ReO_3 este inert. Este greu solubil în apă, în acid clorhidric, precum și în soluții diluate de hidroxizi alcalini; se dizolvă în acid azotic concentrat oxidîndu-se la acid perrenic (VII) și este redus de soluții de $SnCl_2$ și KI la dioxid de reniu (IV). Soluțiile concentrate de hidroxizi alcalini conduc la amestec de renați ai Re (IV) și Re (VII), așa că renații (VI) Na_2ReO_4 se pot obține numai în topituri alcaline:

$$3ReO_3 + 4NaOH \xrightarrow{H_2O} 2NaReO_4 + Na_2ReO_3 + 2H_2O$$

$$ReO_3 + 2NaOH \xrightarrow{\text{topitură}} Na_2ReO_4 + H_2O$$

Trioxidul de reniu rezistă față de agenții de fluorurare neoxidanți cum este tetrafluorura de seleniu, însă în prezență de hexafluorură de reniu conduce la oxofluorura $ReOF_4$.

Xeptoxidul de reniu, Re_2O_7 se formează la încălzirea reniului metalic în aer sau oxigen (lipsit de umiditate) la o temperatură peste 150°C, precum și la deshidratarea acidului perrenic (anhidrida acidului perrenic) în vacuum cînd heptoxidul de reniu sublimă în jur de 220°C. Heptoxidul de reniu se prezintă sub formă de cristale hexagonale galben deschis, slab diamagnetice, se topește la 300°C și fierbe la 360°C. Structura sa nu este cunoscută; vaporii sînt monomeri, în această fază atomul metalic de reniu este într-o înconjurare tetraedrică. Din punct de vedere chimic heptoxidul de reniu este extrem de sensibil la umezeală (higroscopic și delicvescent). Se dizolvă în eter, alcool, cloroform, acetonă și în amine fără reducere. Prin acțiunea dioxanului formează un aduct ce se prezintă ca o pulbere cenușie și care se topește în jur de 100°C. Heptoxidul este redus de hidrogen, în jur de 300°C, pînă la dioxid, la temperaturi mai ridicate pînă la reniu metalic, iar de oxid de carbon sau dioxidul de sulf pînă la trioxid de reniu (VI). Prin acțiunea hidrogenului sulfurat, la cald, se formează heptasulfura de reniu, Re_2S_7, neagră.

Oxizii micști sînt cunoscuți în cazul reniului în cîteva stări de valență.

Compușii reniului (VII), care pot fi priviți ca mesoperrenați, sînt de tipul $Ba(M_{0,5}Re_{0,5})O_3$ unde M = Li sau Na. Aceștia au structură perovskit cu atomul de reniu înconjurat de 6 atomi de oxigen. Se cunoaște compusul similar cu stronțiu, de simetrie mai scăzută. Compușii de bariu se prepară prin încălzirea, în aer, la 900°C a amestecului de carbonat de bariu, carbonat alcalin și perrenat alcalin sau de amoniu.

Compușii reniului (VI) s-au preparat prin încălzirea ReO_3 cu oxizi sau carbonați la 900—1000°C. S-au identificat două tipuri de oxizi micști $A_2[(M\text{Re})O_6]$ și $A_3](M_2\text{Re})O_9]$ A = Ba sau Sr, cu rețea tip perowskit; în cazul cînd metalul divalent este un metal tranzițional (M = Fe, Mn) oxizii micști rezultați prezintă proprietăți magnetice interesante. Majoritatea compușilor din a doua serie prezintă o rețea hexagonală tip titanat de bariu.

Acești oxizi micști, sînt intens colorați, se aseamănă cu trioxidul de reniu (VI), fiind rezistenți la acțiunea apei și a acizilor diluați. Se dizolvă în acid azotic concentrat și în apă oxigenată acidulată, conducînd la perrenați (VII). Unii compuși ai reniului (VI) sînt considerați cu structură de oxizi micști: M_3ReO_6; $(M^IM^{II})_3ReO_6$ și $M_5Re_2O_{11}$ (M, M^I, M^{II} = *metale alcalino-pămîntoase*) toți prezentînd *structură de tip perowskit*. Este posibil ca în unii oxizi micști să se stabilizeze reniul în starea de valență (V).

Dintre renații (V) simpli, numai sărurile de litiu și de calciu sînt cunoscute (Li_3ReO_4 și $Ca_2Re_2O_7$) dar compușii micști sînt frecvenți și se includ și cei de tipul $Ba_2(Ln)ReO_6$.

În ce privește Re (IV), în topituri, ReO_2 cu oxizii metalelor alcaline formează produși de culoare brun-negru, diamagnetici, cu solubilitate redusă în apă, dintre care amintim Na_2ReO_3, care la încălzire prelungită sau în prezență de oxidanți se disproporționează în mezoperrenat și reniu metalic.

Deși reniu (III) reprezintă o stare de valență nestabilă, în oxizi simpli, oxidul mixt, $LiReO_2$, izostructural cu $LiWO_2$, a fost izolat ca o fază cubică prin încălzirea monoxidului de litiu cu dioxid de reniu.

Oxoacizi și oxosăruri. *Acidul perrenic și perrenați (VII).* Acidul perrenic, $HReO_4$ (sau acidul metaperrenic) se formează în soluție prin dizolvarea Re_2O_7 în apă sau la oxidarea reniului metalic sau ReO_2 cu apă oxigentată, apă de clor, acid azotic la rece sau cu acid sulfuric concentrat. De asemenea s-a folosit oxidarea anodică în mediu de hidroxizi alcalini, ionii alcalini în exces fiind îndepărtați pe o coloană cu cationit. Acidul perrenic în soluție diluată este incolor. La evaporarea soluției rezultă un solid galben-verzui de compoziție nedefinită, care prin încălzire elimină apă, conducînd la Re_2O_7. Acest solid galben-verde se presupune că conține acidul liber, cu urme de apă, spectrul Raman diferă de cel al perrenaților alcalini, iar compusul pur ($HReO_4$) nu a fost izolat. Acidul perrentic este un acid puternic (aceasta se dovedește prin *p*H-ul soluției apoase); atacă metalele, oxizii metalici, carbonați și hidroxizi metalici, comportarea perrenaților față de rășini schimbătoare de ioni, precum și solubilitatea sărurilor sale. Aceste observații au fost confirmate cantitativ prin măsurători ale constantei de disociere, prin urmărirea absorbției optice cu concentrația și prin titrări folosind ca indicator roșu de metil. Ionul ReO_4^- este stabil în soluții pentru un domeniu larg de pH. Sărurile ce conțin cationi voluminoși organici sau cationi complecși ca: nitron, $[Ph_4As]^+$, $[Ph_4P]^+$ sînt greu solubili în apă și pot fi folosiți pentru determinarea gravimetrică a acestui element. În mediu bazic, reniul poate fi precipitat ca sare de bariu, conținînd ionul mesoperrenic ReO_5^{3-}. Comportarea perrenaților, $MReO_4$, față de agenți reducători a fost mult studiată, dar incomplet. În tabelul 16.11 se arată că în majoritatea cazurilor reducerea se oprește la Re(IV).

Aparent stările de oxidare 0, 1 și 2 sînt privite cu rezervă, deoarece la acțiunea reducătorului Jones asupra soluției acide de ReO_4^- se formează hidrura complexă, ReH_9^{2-}. Anionul ReO_4^- avînd caracter oxidant mai redus decît anionul MnO_4^- este mai stabil și se reduce mai greu. Perrenații nu degajă clor din soluții de acid clorhidric. Perrenații sînt incolori (exceptînd cazul cînd cationul este colorat) și stabili. Perrentul de potasiu $KReO_4$ se topește la 518°C și fierbe la 1370°C la presiunea atmosferică. Absența culorii în stare

Tabelul 16.11

Acțiunea agenților reducători asupra perrenaților (VII)

Mediu (N)	Agent reducător	Starea redusă
HCl (1—4)	Sn^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{2+}	(IV)
H_2SO_4(1)	Sn^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, Cr	(IV)
H_2SO_4 (18)	Cr^{2+}	(V) și (IV)
	Sn^{2+}	(IV) și (VII)
HCl (8—10)	Cr^{2+}	(III)
	$2I^-$	(V)
	$3I^-$	(IV)
H_2SO_4 (3,6)	Zn/Hg	(I)
H_2SO_4 (10—18)	Zn/Hg	(IV)
HCl (0,6—3,2)	Zn/Hg	(III) și (II)
HCl (4,8—6,4)	Zn/Hg	(III) și (IV)
H_2SO_4 (9)	Cd/Hg	(IV)
H_2SO_4 (10—18)	Bi/Hg	(V)
HCl	N_2H_4	(IV)
HCl	H_3PO_2	(IV)
HCl (~11)	H_3PO_2	(III)

solidă la 25°C reprezintă deplasarea în ultraviolet a primei benzi puternice, de transfer de electroni, din ionul MnO_4^-; absorbția ReO_4^- începe numai la 2800 Å. Se admite o mică modificare în simetria tetraedrică a anionului care poate fi cauza culorii din acidul liber. În tabelul următor sînt date spectrele în vizibil și ultraviolet a unor oxoanioni; absorbția realizîndu-se conform tranziției electronice $^1T_2 \longleftarrow {}^1A_1$; aceasta asociindu-se cu simetria tetraedrică a anionilor, luîndu-se în considerare caracterul *orbitalului d* în legăturile metal-oxigen (tabelul 16.12). Spectrul IR al ReO_4^- și altor specii similare sînt prezentate în tabelul 16.13. caracteristic ionilor tetraedrici. Așa cum se constată ionul ReO_4^- absoarbe puternic la 918 cm^{-1} (ν_3), această frecvență poate fi folosită pentru identificarea calitativă a acestui anion. În stare solidă, $MReO_4$ a fost studiat prin difracție de raze *X*, dovedindu-se configurația tetraedrică (distanța Re—O = 1,77 Å).

Tabelul 16.12

Spectrele de absorbție ale ionilor MO_4^- (în Å)

MnO_4^-	TcO_4^-	ReO_4^-
5460 (mediu) 3105 (puternic)		
	2457 (puternic	
		2273 (mediu) 2041 (puternic)
	2020 (slab)	

Tabelul 16.13

Frecvențele de vibrație ale ionilor MO_4^{n-} (în cm^{-1})

Specia de anion	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
ReO_4^-	971	331	918	343
OsO_4^{2-}	971	328	960	328
WO_4^{2-}	928	320	833	405
MnO_4^-	840	—	900	500

Perrenații metalelor alcaline pot fi distilați fără modificări, în cazul perrenatului de amoniu se descompune prin încălzire, separîndu-se un amestec de oxizi, preponderent ReO_2. Toți perrenații alcalini sînt reduși de hidrogen între 400—1000°C, la metal, impurificat cu metale alcaline, care sînt greu de îndepărtat total; în cazul perrenatului de amoniu se obține reniu pur. Fluorul reacționează cu NH_4ReO_4 pentru a forma ReO_2Fe_3; oxidul de carbon la presiuni și temperaturi ridicate conduce la carbonilii de reniu. Perrenatul

de amoniu încălzit în atmosferă de amoniac gazos dă un amestec de reniu metalic și azotură Re_3N.

Mezo- și orto-perrenații (VII). *Mezo-perrenatul de bariu*, $Ba_3(ReO_5)_2$ se obține pe cale umedă, prin adăugare de apă de barită asupra unei soluții apoase de perrenat de bariu. Mezo-sarea se separă ca o pulbere galben intens, aparent fără apă de constituție, așa că pentru a asigura hexacoordinarea ionul trebuie scris $Re_2O_{10}^{6-}$. Se presupune că acesta este un produs de deshidratare a ionului $[ReO_4(OH)_2]^{3-}$; așa că se pare că soluțiile puternic alcaline de perrenați conțin în proporție mare și specii mai bogate în oxigen decît ReO_4^-. Se știe că la evaporarea acidului perrenic se produce o modificare a culorii soluției; acidul concentrat de culoare galben-verde prezintă linii Raman ce au fost atribuite existenței unui peracid nedisociat, $(HO)ReO_3$, care conține atomul de reniu tetracoordinat; dar o altă alternativă presupune o creștere a gradului de coordinare de la patru la șase. Mai tîrziu s-a atras atenția asupra unui fapt similar în cazul OsO_4 care în mediu bazic formează săruri ce conțin anionul hexacoordinat de tipul $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$. Cu excepția sării de bariu menționată, mezo-perrenații în general, se prepară pe cale uscată.

De curînd, *Scholder* și colaboratorii au studiat perrenații și mezoperrenați. Se constată că la acțiunea hidroxizilor metalelor alcaline asupra perrenaților, la temperaturi moderate, se obțin mezo-perrenați de compoziție M_3ReO_5 unde M = Na, K, 1/2Ba, 1/2Sr. Aceste săruri sînt de culoare galben și sînt izostructurale cu periodații și osmiații (VII). La topirea perrenaților cu oxizi sau carbonați, la temperaturi mai ridicate și timp îndelungat se formează ortoperrenații galben-portocalii de tipul M_5ReO_6 (M = Li, Na, 1/2Ba, 1/2Sr, 1/2Ca) care sînt de asemenea izostructurali cu compușii corespunzători ai osmiului și iodului. Deocamdată nu sînt date privind determinări de raze X, spectre în domeniul vizibil și ultraviolet.

Renații (VI). Singura justificare pentru a include acești compuși în grupa oxosărurilor de reniu (VI) și să nu fie considerați oxizi micști ar fi existența acidului liber în soluție, H_2ReO_4, renații (VI) conținînd atomi de reniu tetracoordinați analog cu ionul manganat (VI) tetraedric. Alți compuși ai reniului (VI), incluzînd hexafluorura, dizolvați în apă formează o soluție de culoare verde, care apoi depune dioxid de reniu hidratat. Datorită asemănării culorii cu acea a manganului (VI), MnO_4^{2-} se presupune că aceste soluții verzi conțin ionul similar al Re(VI) de forma ReO_4^{2-}, dar din păcate nu avem alte date structurale. Trioxidul de reniu (VI), care este materialul de plecare pentru renați (VI), nu se dizolvă apreciabil în topituri de hidroxizi alcalini sub 400°C, la această temperatură atît ReO_3 cît și renații (VI) suferind reacții de disproporționare în Re(IV) și Re(VII). De asemenea în prezența apei au loc reacții similare de disproporționare:

$$3M_2ReO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2MReO_4 + ReO_2 + 4MOH$$

De aceea obținerea acestor compuși ai reniului (VI) trebuie realizată în atmosferă inertă, ca materiale de plecare folosindu-se reniu metalic sau dioxid de reniu (IV), în proporții bine calculate, în prezența oxizilor bazici respectivi. Astfel se cunosc renați (VI) de tipul M_2ReO_4 (M = K, Na, 1/2Ba) în soluție, cu proprietăți reducătoare și care se descompun conform reacției anterioare

Sărurile ce conțin anionul ReO_6^{6-}, se cunosc în cazul Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+} și sînt privite ca oxizi micști; structural se consideră asemănători cu compușii similari de W(VI) și Os(VI). Li_6ReO_6 există în două forme cristaline, una cu celula elementară hexagonală similar cu ortoperrenatul Li_5ReO_6 și cealaltă de compoziție Li_4ReO_5. Renații metalelor alcalino-pămîntoși (M_3 ReO_6) prezintă rețea de tip perowskit; alte faze ca Ba_2ReO_5 și $M_3Re_2O_9$ (M = Ca, Sr, Ba) au structură apropiată de compușii analogi ai Mo, W, Os.

Perrenați substituiți sînt menționați în literatură în cazul ReO_3S^- și ReO_3N^{2-}. La trecerea hidrogenului sulfurat printr-o soluție neutră de $MReO_4$, soluția incoloră devine galben-verde formîndu-se în soluție anionul ReO_3S^-. S-a putut separa sarea de taliu (I) puțin solubilă.

Nitridorenatul (VII) de potasiu s-a izolat prin acțiunea amidurii de potasiu asupra unei soluții de Re_2O_7 în amoniac lichid. Ionul ReO_3N^{2-} este izoelectric cu anionul osmiamat OsO_3N^- și respectiv MoO_3N^{2-}, prezentînd proprietăți intermediare. Ionul ReO_3N^{2-} cu structură tetraedrică prezintă în spectrul IR frecvențele la 909 cm^{-1} și 936 cm^{-1} atribuite legăturii Re=O și la 1025 cm^{-1} atribuită legăturii Re≡N.

16.3.5.3. **COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL**

Calcogenurile reniului sînt în general de tipul ReX_2 și Re_2X_7, diferite de cele ale manganului, unele dintre ele similare cu cele ale molibdenului și wolframului.

Sulfurile cele mai stabile sînt Re_2S_7 și ReS_2, pe cînd ReS_3, Re_2S_5, Re_2S_3 și ReS nu au fost total caracterizate și nu sînt confirmate.

Heptasulfura de reniu, Re_2S_7 anhidră nu se poate obține prin sinteză directă, ci numai prin acțiunea H_2S asupra heptoxidului de reniu. Heptasulfura hidratată neagră se obține prin saturarea cu H_2S a unei soluții de perrenat, acidulate cu HCl $2-6N$; prin acidularea soluțiilor de tioperrenați sau tratarea soluțiilor neutre ale oxoanionilor cu tioacetamidă sau tiosulfat de sodiu și apoi acidularea lor. Excesul de sulf din aceste precipitate se poate extrage cu CS_2. Heptasulfura de reniu se prezintă ca o pulbere neagră, instabilă termic, descompunîndu-se ireversibil la 250°C în sulf și ReS_2, sau în vid la 600°C; descompunerea termică a produsului amorf conduce la $Re_{1-x}S_2$, x descrescînd cu creșterea temperaturii.

Prin ardere în aer se transformă în Re_2O_7 și SO_2, iar în soluție de oxidanți ca HNO_3, apă de brom sau H_2O_2 o transformă în $HReO_4$, prin încălzire în curent de hidrogen se reduce pînă la reniu metalic. În prezență de clor, Re_2S_7 la 450—500°C formează un amestec de $ReCl_4$ și $ReCl_5$, dar la temperaturi mai joase se formează clorosulfura $Re_2S_3Cl_4$ (la 120°C) și $ReSCl_2$ (la 400°C). Clorosulfura $Re_2S_3Cl_4$ este insolubilă în CCl_4 și în alcool, dar se dizolvă în benzen, iar în apă hidrolizează. Este dizolvată de soluții de sulfuri alcaline, cu formare de tioperrenați. Heptasulfura de reniu este un bun absorbant de enegie și este folosit ca izolator electric. Posedă remarcabile proprietăți catalitice de hidrogenare a substanțelor organice, Re_2S_7 fiind mai activă decît sulfurile de molibden sau polisulfurile de cobalt; de asemenea catalizează reducerea NO la N_2O, la temperatura de 100°C.

Tioperrenații, $MReO_3S$ ($M = K^2$, Na^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+ se obțin prin trecerea unui curent de H_2S, timp îndelungat, printr-o soluție neutră, concentrată și rece de perrenat de potasiu, rezultînd o soluție galben-verde ce conține ionul ReO_3S^-. În mediu alcalin se poate obține anionul ReS_4^{2-}. Soluțiile apoase ale tioperrenaților prin acidulare se descompun cu separere de Re_2S_7 amorf. Anionul tetratioperrenic, ReS_4^-, tetraedric este stabil numai în soluții puternic alcaline; spectrele electronice indică că metalul are configurație d^0. Apa oxigenată, apa de brom și HNO_3, oxidează tioperrenații la perrenați.

Disulfura de reniu, ReS_2 se poate obține direct din elemente, prin încălzirea pulberii de Re metalic cu un exces de sulf în atmosferă de H_2S, sau în tub închis, precum și prin descompunerea termică a Re_2S_7. în atmosferă inertă. Se prezintă sub formă de cristale hexagonale negre (tip MoS_2) stabilă în aer la temperaura obișnuită, la încălzire peste 600°C, în aer, trece în Re_2O_7 și SO_2. Disulfura de reniu este termic stabilă în contact cu vapori de sulf, sub presiune de 1 atm. Peste 1100°C se disoaciază reversibil în reniu și vapori de sulf. Din tensiunea de vapori s-a calculat căldura de formare (— 70,5 kcal · · mol^{-1}). Compusul ReS_2 se aseamănă cu MoS_2, are proprietăți catalitice similare în dehidrogenarea alcoolilor, prezintă constante dielectrice apropiate 7,8 (față de 7,9 pentru MoS_2); formează soluții solide stabile, ceea ce explică coexistența minereurilor de molibden cu cele de reniu în natură. Proprietățile magnetice ale ReS_2 și MoS_2 sînt suficient de diferite pentru a permite dozarea acestor două metale prin măsurători magnetice. În ultimul timp s-a semnalat o altă modificație a ReS_2 neagră, ce s-a obținut prin contactul direct al Re_2S_7 cu H_2, sub presiune, la temperatura obișnuită. Reniul formează cu seleniul compușii Re_2Se_7 și $ReSe_2$.

Heptaseleniura, Re_2Se_7 se obține prin acțiunea H_2Se asupra unei soluții alcaline de perrenat. Pulberea neagră are proprietăți asemănătoare cu Re_2S_7, se reduce la cald cu hidrogen pînă la reniu metalic, se descompune termic ireversibil, la 325—330°C în diseleniură de reniu și seleniu

$$Re_2Se_7 \longrightarrow 2ReSe_2 + 3Se$$

Re_2Se_7 prezintă proprietăți catalitice de hidrogenare.

Diseleniura, $ReSe_2$ este cea mai stabilă seleniură din punct de vedere termic. Prezintă o rețea cubică, de tip pirită, fiind izostructurală cu ReS_2.

În sistemul Re—Te s-a pus în evidență un singur compus stabil, ditelurura $ReTe_2$, cu rețea cubică, tip pirită. Literatura de specialitate menționează proprietățile semiconductoare ale dicalcogenurilor reniului (semiconductori diamagnetici).

16.3.5.4. **COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL ȘI ARSENUL**

La acțiunea amoniacului gazos asupra NH_4ReO_4, la temperatura de 300—350°C, s-a constatat formarea unei azoturi (cu un conținut scăzut în azot), azotură de compoziție cuprinsă între $Re_3N_{0,86}$ și Re_3N. Această azotură cu compoziție apropiată de (Re_3N) are structură cubică, conține atomi de azot înserați în golurile octaedrice ale rețelei reniului. Se prezintă sub forma unui

produs negru, asemănător cu pulberea de cărbune, aspectul fiind diferit de cel al metalului pur. La temperatura de 700°C această azotură elimină azot cu separerea metalului pur. Această azotură de reniu la 4—5 K prezintă proprietăţi de superconductor.

În 1965 s-au menţionat noi azoturi ternare obţinute prin încălzirea azoturilor metalelor alcalino-pămîntoase cu unele metale tranziţionale (printre care şi reniu), în atmosferă de azot; s-au preparat compuşi de tipul $A_xRe_yN_n$ unde A = Ba, Sr. De exemplu $Ba_9Re_3N_{10}$ este termostabilă, în N_2, la 900—1000°C.

La încălzirea reniului metalic sub formă de pulbere cu fosfor roşu, în tub închis, în domeniul 17—75% atomi de fosfor s-au semnalat patru fosfuri de tipul: Re_2P, ReP, ReP_2 şi ReP_3. Aceste faze au fost identificate folosind metoda tensimetrică şi raze X, constantîndu-se că au structuri complexe. Reacţia dintre Re_2P şi vapori de fosfor s-a constatat că este reversibilă, separîndu-se la echilibru şi ReP,

$$Re_2P + P(vapori) \rightleftharpoons 2ReP$$

degajîndu-se 15 kcal, după presiunea la echilibru. Prin încălzirea la 1000°C, în vas închis a pulberii de reniu cu fosfor roşu, timp îndelungat se formează Re_3P_4, ca o fază bogată în fosfor, izostructurală cu Fe_3P_4, cu strucură tip NiAs, cu un oarecare deficit în metal.

În sistemul Re—As apare o singură fază intermediară Re_3As_7 cu structură cubică centrată intern, cu reţea tip Ir_3Ge_7. Se obţine prin sinteză directă în fază solidă. Prezintă proprietăţi diamagnetice şi caracter metalic. Unii autori acordă acestei arseniuri o formulare de tip ionic $(Re^{7+})_3$ $(As^{3-})_7$ sau $Re_3As_3(As_2)_2$.

16.3.5.5. COMPUŞI CU CARBONUL ŞI SILICIUL

Cercetările în *sistemul Re—C* au început cu acele a lui *Trzebiatowski* care a urmărit comportarea pulberii de Re în atmosferă de oxid de carbon sau metan în intervalul de temperatură 300—2200°C. Reniul fixează 1 atom de Re pentru 100 atomi de carbon. Reniul activat provenit prin descompunerea termică a NH_4ReO_4 este atacat la 470—600°C de către oxidul de carbon formîndu-se o nouă fază, presupusă carbură cu stabilitate redusă. De curînd s-a observat un eutectic la 2480°C pentru 16,9 atomi carbon la 100 atomi reniu. Reniul solid dizolvă 11,7 atomi carbon % la 2480°C şi 4,2 atomi % la 1800°C. Aceste date au permis trasarea diagramei ipotetice în sistemul Re—C (fig. 16.10).

Siliciurile de reniu, Re_5Si_3, ReSi şi $ReSi_2$ au fost preparate de *Knapton* prin încălzirea elementelor respective, în stare pulverulentă, în cantităţi stoichiometrice, în atmosferă de argon. Toate aceste trei siliciuri se topesc peste 2000°C, au călduri de formare cuprinse între Re_5Si_3 (—12,6), ReSi (—10,2) şi respectiv $ReSi_2$ (—8,3 kcal/at.g Si). Compusul cel mai bogat în Re este Re_5Si_3 de *tip T_1-Nowotny* cu structură tetragonală tip W_5Si_3. Se cunoaşte de asemenea ReSi, cubică de tip FeSi; precum şi $ReSi_2$ tetragonală cu reţea tip $MoSi_2$.

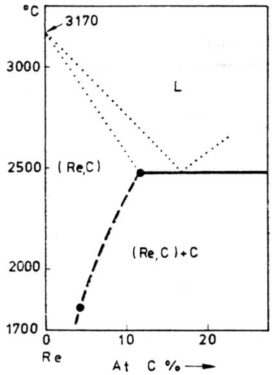


Fig. 16.10. Diagrama sistemului Re—C.

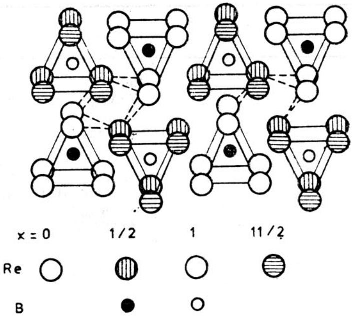


Fig. 16.11. Structura Re_3B

16.3.5.6. COMPUȘI CU BORUL

În sistemul reniu-bor s-au pus în evidență opt boruri: Re_4B, Re_2B, Re_3B_2, ReB, Re_3B_4, Re_2B_3, ReB_2, Re_2B_5, precum și două faze (faza γ observată în domeniul de la 20—35 atomi de B% și faza γ' în domeniul 30 și peste 80 atomi de bor %). După *Aronsson*, în literatura recentă s-a confirmat existența a încă două boruri, Re_3B și alta bogată în bor, Re_7B_3.

Borura, Re_3B are o structură tipică în care atomii de Re sînt strînși împachetați cu cei de bor din cavitățile prismatice trigonale. Atomii metalici de reniu din Re_3B sînt într-un aranjament diferit față de Ru_7B_3, formîndu-se șiruri de prisme trigonale distorsionate la înălțimi alternative, așa că atomii din colțurile unei prisme sînt în opoziție cu fețele rectangulare ale prismei vecine (fig. 16.11).

Atomii de bor au 6 vecini mai apropiați și 6 vecini mai depărtați. Deci, în cazul Re_3B este o înconjurare prismatică trigonală. Borura de tipul Re_7B_3, prezintă structura caracteristică Cr_7C_3, cu atomi de bor izolați. *Diborura de reniu*, ReB_2 prezintă rețele de atomi de bor, hexagonal împachetate, cu rețeaua specifică ReB_2, spre deosebire de MnB_2 care prezintă o rețea hexagonal plană, de tip AlB_2.

16.3.5.7. HALOGENURI ȘI PSEUDOHALOGENURI

Reniul, în diferite trepte de valență, formează halogenuri, pseudohalogenuri, cît și oxohalogenuri (tabelul 16.14).

Halogenuri ale reniului (II). *Diiodura de reniu*, ReI_2 rezultă prin descompunerea ReI_4 în atmosferă de azot la 110°C și se prezintă ca o pulbere

Tabelul 16.14

Halogenurile şi oxohalogenurile reniului

(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
	ReF_3	ReF_4			
ReX_2	$(ReX_3)_3$	$(ReX_4)_3$	$(ReX_5)_2$	ReX_6	ReF_7
				ReF_5X	
$(X = F, I)$	$(X = Cl, Br, I)$	$(X = Cl, Br, I)$	$(X = F, Cl, Br)$	$(X = F, Cl)$	$ReOF_5$
				ReO_2X_2	
	$[Re_3X_{12}]^{3-}$	$[ReX_6]^{2-}$	$ReOX_3$	$ReOX_4$	ReO_2F_3
			$(X = F, Cl)$		
	$[Re_3X_{11}]^{2-}$	$(X = F, Cl, Br, I)$	$[ReF_6]^-$	$(X = F, Cl, Br)$	ReO_3X
	$[Re_3X_{10}]^-$	$[Re_2OCl_{10}]^{4-}$	$[ReOX_5]^{2-}$	$[ReF_8]^{2-}$	$(X = F, Cl, Br)$
	$[Re_2X_8]^{2-}$	$[Re(OH)X_5]^{2-}$	$(X = Cl, Br)$	$[ReF_7]^-$	$[ReO_2F_4]^-$
				$ReOX_5$	
	$(X = Cl, Br)$		$[ReOX_4]^-$		$[ReO_3Cl_3]^{2-}$
		$(X = Cl, Br, I)$		$X = F, Cl$	
	$[ReBr_4]^-$		$(X = Cl, Br, I)$		
	$[Re_4Br_{15}]^{2-}$			$[Re_2O_3Cl_8]^{2-}$	

cenuşie-neagră, cu proprietăţi diamagnetice. Se pare că este polimeră cu legături Re—Re.

Difluorura de reniu (II) se prepară prin încălzirea prin explozie a pulberii de reniu în prezenţa unor fluoruri nemetalice ca CF_4, PF_5 sau SF_6. Reducerea ReO_4^- în KCN cu K/Hg conduce la $[Re(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ ce conţine Re (II).

Halogenuri ale reniului (III), ReX unde X = F, Cl, Br, I, au fost studiate intens; clorura şi bromura, au formula moleculară Re_3X_9, dar nu sînt izomorfe.

Triflorura de reniu, ReF_3 a fost semnalată de curînd prin metoda exploziei reniului metalic în prezenţa unor fluoruri nemetalice (CF_4, SF_6).

Triclorura de reniu, $(ReCl_3)_3$ se prepară în absenţa aerului şi apei şi în prezenţa azotului. Astfel, prin acţiunea SO_2Cl_2 asupra pulberii metalice de reniu, prin descompunerea termică a $ReCl_5$ sau $Ag_2[ReCl_6]$, precum şi reducerea $ReCl_5$ cu Re (metalic) sau $SnCl_2$ la temperatura de 250°C. Se prezintă sub formă de cristale hexagonale roşii strălucitoare, stabile în aer uscat, se purifică prin distilare la presiune redusă, paramagnetice şi se dizolvă într-o serie de solvenţi formînd solvaţi.

Tribromura de reniu. $(ReBr_3)_3$ se obţine direct din elemente, în tub închis sau prin descompunerea termică a $Ag_2[ReBr_6]$, în vid. Se separă cristale negru-roşcate, stabile în aer şi care hidrolizează în apă. Se solvă în acetonă, alcool, eter, HBr formînd soluţii stabile.

Triiodura de reniu, $(ReI_3)_3$ a fost obţinută prin încălzirea ReI_4 la 350°C, în tub închis, cînd s-au separat cristale negre-violet, ce elimină în timp, în vid sau la cald, iod elementar. Această halogenură a fost puţin studiată pînă acum, datorită instabilităţii sale. Toate halogenurile de Re(III) au formula moleculară Re_3X_9(X = Cl, Br), cu atomii de halogen aranjaţi ca în fig. 16.12. Unităţile Re_3X_9 sînt compuşi *cluster* (cu cei trei atomi de reniu aranjaţi în

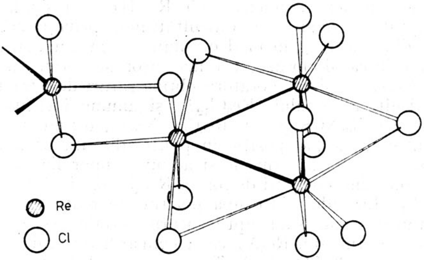


Fig. 16.12. Structura Re_3Cl_9.

vîrfurile unui triunghi echilateral) distanța Re—Re (~ 2,48 Å), legăturile Re—Re fiind puternice. Unitățile celulare Re_3X_9 sînt foarte stabile, menținîndu-se chiar și în fază de vapori pînă la temperatura de 600°C. Unitățile structurale de asemenea se mențin și în unii complecși. Re_3Cl_9 absoarbe vapori de apă din atmosferă, circa 1—2 molecule de apă pentru fiecare atom de reniu, apă ce poate fi apoi ușor eliminată. După acest tratament Re_3Cl_9 devine mult mai ușor solubilă, această comportare poate fi atribuită faptului că moleculele de apă rup legăturile Re—Cl—Re, formînd legături slabe $Re—OH_2$. La eliminarea apei, unitățile Re_3Cl_9 nu capătă în întregime structura originală, ceea ce justifică creșterea solubilității sale în apă. Iodura de reniu (III) prezintă o structură cristalină asemănătoare cu Re_3X_9 (atomii de reniu formînd triunghiuri), dar diferă de aceea a Re_3Cl_9, deoarece Re_3I_9 formează lanțuri.

Halogenurile Re_3Cl_9 și Re_3Br_9 prin dizolvare în acizi halogenați respectivi, precum și prin reducerea catodică sau cu $CrCl_2$ a perrenaților în mediu de acid halogenat formează soluții de culoare roșie, ce conțin diverși anioni complecși ai Re (III). Folosind cationi voluminoși, s-au separat compuși, de diferite tipuri: $M_3Re_3X_{12}$; $M_2Re_3X_{11}$; MRe_3X_{10}, $M_2Re_4Br_{15}$, *unde* $M = K^+$ Rb^+, Cs^+, $C_5H_5NH^+$, $[Ph_4As]^+$ și $[Et_4N]^+$. La primele trei tipuri de compuși se admite păstrarea unității structurale Re_3X_9. În funcție de natura cationului se pot adiționa 1, 2 sau 3 ioni X^- cu formarea anionului complex (fig. 16.13).

Distanțele interatomice interne sînt similare în toți cei trei trimeri; astfel în $Cs_3Re_3Cl_{12}$, Re—Re (2,477 Å), Re—Cl (terminal) 2,52 Å și Re—Cl *(în punte)* (de 2,35—2,39 Å).

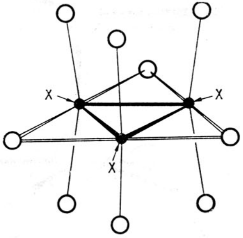


Fig. 16.13. Structura compusului de adiție $Re_3X_9 \cdot 3X$.

Bromurile complexe trinucleare ale Re (III) sînt similare cu clorurile, cu excepția faptului că apar multe dificultăți în ce privește cristalizarea anionului $Re_3Br_{12}^{3-}$ din soluție și în mod obișnuit se obțin numai ionii $Re_3Br_{11}^{2-}$ și $Re_3Br_{10}^-$, pe cînd în cazul clorurii, cel mai ușor se formează ionul $Re_3Cl_{12}^{3-}$. De curînd *V. Gutmann* și colaboratorii obține săruri de tetraetilamoniu de la derivați substituiți ai ionului $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ și anume identificînd noii ioni $[Re_3Cl_9(N_3)_3]^{3-}$, $[Re_3Cl_6(NCS)_6]^{3-}$ și $[Re_3Cl_3(CN)_9]^{3-}$, ultimii trei atomi de clor neputînd fi înlocuiți, avînd poziție în punte, diferită de a celorlalți.

Ferguson și colab. au urmărit și acțiunea unor liganzi bi și tridentați asupra Re_3X_9, obținînd compuși de forma $Re_3X_9 \cdot 3L$ similari cu ionii $Re_3X_{12}^{3-}$, $Re_3X_{11}^{2-}$ și $Re_3X_{10}^-$. Ligandul (L) ocupă pozițiile marcate cu $x \longrightarrow$ din figura anterioară. În unele cazuri s-au rupt legăturile formîndu-se monomer de tipul $ReX_3(PR_3)_2$ ce se obține din Re_3X_9, ca și cum ar fi vorba de solvenți de tipul $(CH_3COO)_2ReCl_3$ sau $(Ph_3PO)_2ReCl_3$. Toate aceste substanțe sînt diamagnetice și uneori au structură de bipiramidă trigonală. De asemenea s-au semnalat și formarea unor compuși micști de forma $CsRe_3Cl_3Br_7 \cdot 2\ H_2O$ și $Cs_3Re_3Br_{12}$ obținute prin acțiunea CsBr asupra Re_3Cl_9 în mediu de HBr (de diferite concentrații).

Bromura de tipul $M_2Re_4Br_{15}$ poate fi considerată o bromură complexă mixtă ce conține grupul Re_3Br_9 și ionul $ReBr_6^{2-}$ corespunzînd Re (III) și Re (IV); acest compus poate fi precipitat direct din soluția ce conține cantități echimoleculare de Re_3Br_9 și $ReBr_6^{2-}$. Ionii $[Re_2X_8]^{2-}$ (unde X = Cl, Br) de culoare albastră-verde se pot obține prin reducerea perrenaților, în mediu de HCl sau HBr, cu hidrogen sub presiune sau acid hipofosforos. Sarea de potasiu, cristalizează ca dihidrat, $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2\ H_2O$, conține ionul $Re_2Cl_8^{2-}$, unde distanța Re—Re (2,24 Å) este mai scurtă decît în cazul trimerului Re_3Cl_9(fig. 16.14).

Prin acțiunea diferiților acizi carboxilici s-au obținut compușii binucleari de tipul $[Re(RCO_2)_2Cl_2]_2$. Tetrabromorenații (III) de amoniu cuaternar, de culoare roșie $(R_4N)\ [ReBr_4] \cdot 2\ H_2O$ se pot obține din soluțiile de Re_3Br_9 în acid bromhidric. Determinările de raze X arată că cele două molecule de apă au poziția trans, atomul de reniu avînd o înconjurare octaedrică. La încălzire în vacuum se pierd cele două molecule de apă, formîndu-se cristale galben-brun de $(Et_4N)\ [ReBr_4]$. Tetrabromorenatul (III) de cesiu, se poate precipita direct din soluția Re_3Br_9/HBr, este izostructurală cu $CsAuBr_4$ și deci, conține ionul plan pătrat $ReBr_4^-$. Prin încălzirea în aer a acestor săruri $(R_4N)\ [ReBr_4]$ se transformă în oxobromuri complexe ce ar conține Re(V).

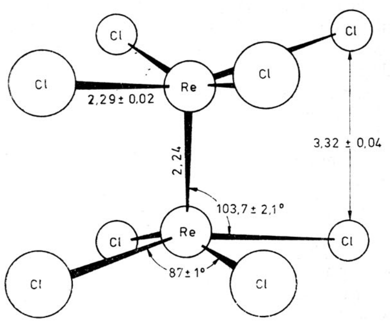


Fig. 16.14. Structura ionului $Re_2Cl_8^{2-}$.

Pseudohalogenuri complexe, de tipul $M_3[Re(OH)_3(CN)_3]$ se pot obține prin reducerea cu BH_4^- a compusului $K_4[ReO_2(CN)_4]$.

Halogenuri ale reniului (IV) se cunosc pentru toți halogenii.

Tetrafluorura de reniu, ReF_4 se obține prin reducerea ReF_6 cu diferiți reducători (hidrogen, reniu metalic, dioxid de sulf) la temperaturi cuprinse între 200—500°C. Se prezintă sub formă de cristale albastre, de simetrie tetragonală. Hidrolizează în apă, formîndu-se $ReO_2 \cdot 2\,H_2O$ și ionul $[ReF_6]^{2-}$.

Tetraclorura de reniu, $(ReCl_4)_3$ se poate prepara, după indicațiile vechi numai prin tratarea $ReO_2 \cdot 2\,H_2O$ cu $SOCl_2$; se recomandă ca dioxidul de reniu să fie proaspăt precipitat, prin hidroliza $ReCl_5$. De curînd s-au semnalat existența unei noi forme și anume β-$ReCl_4$. Forma β-$ReCl_4$ conține lanțuri cu atomi de reniu hexacoordinați, alternînd cu punți de clor. S-a putut prepara prin interacția unor cantități echimoleculare de $ReCl_5$ și $ReCl_3$, în tub închis, la 300°C. Din diagrama de fază $ReCl_5-ReCl_3$ s-a semnalat punctul de topire pentru β-$ReCl_4$ la 350°C. În ultimile lucrări în acest domeniu s-au indicat alte două metode pentru prepararea tetraclorurii de reniu și anume:

$$Re + 2{,}5\,SbCl_5 \longrightarrow ReCl_4 \qquad (\textit{randament } 70\%)$$

$$ReCl_5 + SbCl_3 \longrightarrow Re\,Cl_4 \qquad (\textit{randament } 100\%)$$

Se prezintă sub formă de cristale negre; măsurători de susceptibilitate magnetică indică existența trimerului Re_3Cl_{12}, cu structura similară cu aceea întîlnită în cazul Re_3Cl_9.

Tetrabromura și tetraiodura de reniu $(ReX_4)_3$ se pot obține prin evaporarea soluțiilor de $HReO_4$ în exces de acid halogenat (HX) unde X = Br, I. Se prezintă sub forma unor cristale roșii, respectiv negre, instabile la încălzire, în tub închis, cu separare de $(ReX_3)_3$.

Halogenuri complexe ale reniului (IV). Reniu (IV) formează halogenuri complexe ce conțin ionul $[MX_6]^{2-}$ unde X = F, Cl, Br, I. Hexafluororenații (IV) pot fi obținuți pe diferite căi și anume: încălzirea K_2ReBr_6 cu MF la 450°C sau K_2ReI_6 cu KHF_2 la 250—400°C, prin reducerea ReF_6 în dioxid de sulf lichid cu KI sau prin încălzirea $KReO_4$ cu HF și KI în mediu apos. Hexafluororenații (IV), M_2ReF_6 ($M = Na^+$, K^+, NH_4^+ Rb^+, Cs^+, $1/2\,Ba^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, NO^+), cît și acidul liber se pot obține fie prin reacții de schimb, fie folosind schimbători de ioni. Se prezintă sub formă de cristale verzi, cu simetrie octaedrică (D_{4h}) conform spectrelor de vibrație.

Momentul magnetic (μ = 3,25 MB) este mai scăzut (atît în stare solidă, cît și în soluție) față de momentul calculat (μ_{calc} = 3,82 MB). Aceste săruri sînt rezistente la hidroliză și pot fi recristalizate din apă. În mediu bazic are loc în timp hidroliza pînă la $ReO_2 \cdot 2\,H_2O$, prin topire cu KOH, fluororenații (IV) se descompun prin disproporționare.

Halogenorenații (IV) complecși, M_2ReX_6(M = *metal alcalin*) și X = Cl, Br, I constituie cei mai importanți compuși ai reniului, urmînd după perrenați. Prepararea lor necesită reducerea compușilor de reniu (VII) pînă în starea de valență (IV). Cei mai importanți sînt totuși hexaclororenații (IV), care se obțin prin reducerea ReO_4^- în mediu de HCl 8—13 M, cu iod, acid hipofosforos $CrCl_2$ sau $TiCl_3$. Intermediar în aceste reacții s-au izolat ionii $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$, precum și $[Re(OH)Cl_5]^{2-}$ care în exces de acid clorhidric trec în $[ReCl_6]^{2-}$.

Prin această metodă directă s-au obținut cristale galben-verde de $K_2[ReCl_6]$. Alți clororenați (IV) se obțin prin reacții de schimb prin precipitare sau schimbători de ioni; acidul liber $(H_3O)_2[ReCl_6]$ cristalizează prin evaporarea soluțiilor acide. Hexaclororenații se pot obține și pe cale uscată prin încălzirea $ReCl_5$ sau Re_3Cl_9 cu KCl la 300°C sau direct din reniu metalic și KCl, în curent de clor.

Solubilitățile acestor hexaclororenați (IV) sînt similare cu acele ce conțin ionul $PtCl_6^{2-}$, cu cît cationul este mai voluminos cu atît se formează săruri mai greu solubile. În apă K_2ReCl_6 hidrolizează la cald, în timp, conducînd la $ReO_2 \cdot nH_2O$. Intermediar soluția separă $K_2[Re(OH)Cl_5]$, precum și $K_4[Re_2OCl_{10}]$ care reprezintă o oxospecie cu ionul $[Cl_5ReOReCl_5]^{4-}$, ce conține banda caracteristică legăturii Re—O—Re. Prin reducerea la cald cu potasiu metalic se separă reniu metalic; dacă reducerea se face cu K/Hg sau BH_4^- în soluție de KCN se separă $K_5[Re(CN)_6]$. Prin acțiunea directă a KCN asupra K_2ReCl_6 rezultă combinația cenușie $K_4[ReO_2(CN)_4]$.

Bromo- și iodorenații (IV) se obțin metode similare cu clororenații. Acidul bromhidric însăși reduce ionul ReO_4^- încet, dar procesul de reducere este mult mai rapid cînd este prezent și iodul. Acidul iodhidric concentrat reduce ionul perrenic chiar la rece. O metodă originală de preparare a ReI_6^{2-} aplică triturarea $KReO_4$ solid cu KI și HI la 25°C. În cazul iodorenaților nu s-au semnalat formarea de intermediari, însă în cazul bromorenaților, la fel ca clororenații, s-au pus în evidență oxoanioni ca $[ReOBr_5]^{2-}$ și $[Re_2OBr_{10}]^{4-}$ analogi cu $[ReOCl_5]^{2-}$ și $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$.

Bromorenații se pot obține și prin reacții de schimb, metoda schimbătorilor de ioni nu se aplică cu succes datorită hidrolizei rapide în mediu neutru. Acizii liberi nu s-au putut separa ca atare, însă în soluție se obțin prin acțiunea acizilor halogenați respectivi asupra soluțiilor de $HReO_4$ de concentrație medie.

Bromo- și iodorenații (IV) se pot obține și prin acțiunea acizilor halogenați asupra clororenaților (IV) respectivi:

$$ReCl_6^{2-} \underset{HCl}{\overset{HBr}{\rightleftharpoons}} ReBr_6^{2-} \underset{HBr}{\overset{HI}{\rightleftharpoons}} ReI_6^{2-}$$

Această serie ne amintește de comportarea halogenoplatinaților (IV), halogenoosmiaților (IV) și halogenoiridaților (IV). S-au izolat și o serie de halogenorenați micști ai reniului (IV).

Cloro- și bromorenații (IV) au structură similară cu a K_2PtCl_6. Distanța Re—Cl în anionul octaedric $ReCl_6^{2-}$ este 2,37 Å. Sărurile ce conțin ionul $ReCl_6^{2-}$ sînt de culoare galben-verzui, bromocomplecșii sînt roșii și iodocomplecșii sînt purpuriu închis. Spectrele ionilor ReX_6^{2-} indică transfer de electroni, cu structură fină. Solubilitatea unor săruri ce conțin cationi voluminoși aromatici fiind foarte redusă a fost aplicată în determinarea cantitativă a reniului (N, N'-tetrametil-o-toluidina).

Halogenorenații (IV) hidrolizează chiar în soluții acide, pentru a regresa hidroliza este nevoie să se mențină o concentrație ridicată în acid halogenat. Halogenorenații (IV) se dizolvă și în unii acizi carboxilici formîndu-se anioni noi; de exemplu în prezență de acid oxalic s-a identificat ionul de tipul $[Re_2O(OH)_6(C_2O_4)_2]^{4-}$.

Hexaiodorenatul de potasiu se dizolvă în acid sulfuric diluat, cu apariția unei colorații purpurii ce poate fi extrasă cu eter, considerîndu-se că se formează ionul $[ReI_5(OH)]^{2-}$. În prezență de cianură de potasiu s-a obținut cianura complexă de reniu (V) de forma $K_3[Re(CN)_8]$.

Reniu (V) formează halogenurile $(ReX_5)_2$, oxohalogenuri de tipul $ReOX_3$, precum și halogenurile complexe ce conțin ionii $[ReX_6]^-$ $[ReOX_5]^{2-}$ și $ReOX_4]^-$.

Pentahalogenurile de reniu, $(ReX_5)_2$ unde X = F, Cl, Br sînt în general puțin stabile, disproporționîndu-se în hexahalogenuri și tetrahalogenuri. Pentafluorura de reniu ReF_5 se obține prin reducerea ReF_6 cu $W(CO)_6$. Se prezintă ca o substanță galben-verde, instabilă termică, se disproporționează la topire în ReF_6 și ReF_4. În prezența apei se formează ReO_4^- și HF.

Pentaclorura de reniu, $(ReCl_5)_2$ se obține prin acțiunea clorului asupra buretelui de reniu, la 400—500°C, reducerea Re_2O_7 sau $KReO_4$ cu CCl_4 la 400°C, în tub închis. Se prezintă sub forma unui solid brun-negru, ce se poate purifica prin sublimare în vacuum sau în curent de clor la presiune atmosferică. Nu este stabilă, la încălzire în atmosferă de azot, elimină clor și separă $(ReCl_3)_3$ nevolatilă sub formă de cristale roșii. Determinări de masă moleculară dovedesc că este vorba de un dimer, izostructural cu pentaclorurile de niobiu, tantal, molibden și wolfram.

Pentabromura de reniu, $(ReBr_5)_2$ se obține la trecerea vaporilor de brom peste reniu încălzit la 650°C. Se prezintă ca un solid albastru-verde, care la încălzire moderată sau distilare în vacuum sau curent de azot, se descompune rapid în $(ReBr_3)_3$. Se dizolvă în solvenți organici cu eliminare de brom și hidrolizează repede cu separare de ReO_4^- și $ReO_2 \cdot n\, H_2O$. În ce privește structura se aseamănă cu cele de niobiu și tantal, ce conțin unități dimere, Re_2Br_{10} cu punți de brom, la fel ca Re_2Cl_{10}.

Oxohalogenuri ale reniului (V) sînt de tipul $ReOX_3$ unde X = F, Cl. Toate oxohalogenurile hidrolizează rapid în apă. Prin acțiunea halogenului pur asupra ReO_2, în jur de 350°C s-ar forma $ReOX_3$ care în apă hidrolizează în compuși ai Re(IV) și Re(VII). Sînt indicații privind $ReOF_3$ nevolatilă.

Prin analogie cu compușii molibdenului (V) s-a studiat posibilitatea de formare și a $ReOCl_3$ plecînd de la $ReCl_5$ cu diferite oxohalogenuri ale molibdenului sau trioxidul de molibden:

$$MoO_2Cl_2 + ReCl_5 \xrightarrow{100°C} ReOCl_3 + MoOCl_4$$

$$MoO_3 + ReCl_5 \longrightarrow ReOCl_3 + MoO_2Cl_2$$

În prezență de $ReCl_5$ în exces, $ReOCl_3$ poate trece, la cald, în $ReOCl_4$. Se presupune deci, că descompunerea $ReOCl_3$ se face în două trepte:

$$6ReOCl_3 \longrightarrow 2ReOCl_4 + 2ReO_2Cl_2 + 2ReCl_3$$

$$2ReO_2Cl_2 \longrightarrow ReOCl_4 + ReO_3$$

$$6ReOCl_3 \longrightarrow 3ReOCl_4 + 2ReCl_3 + ReO_3$$

În această schemă se introduce ReO_2Cl_2 ca un component secundar nestabil, dar în acest mod se confirmă descompunerea $ReOCl_3$. În anul 1970 s-a urmărit

reacția dintre ReO_3 și $ReCl_3$ prin încălzire la 180°C cu formare de $ReOCl_3$ și ReO_2Cl_2

$$ReO_3 + ReCl_3 \longrightarrow ReOCl_3 + ReO_2Cl_2$$

De fapt reacția are loc cu $ReCl_5$ cînd se separă $ReOCl_4$ ca fiind mai stabilă

$$ReO_3 + 3ReCl_5 \longrightarrow 3ReOCl_4 + ReCl_3$$

Halogenuri și oxohalogenuri complexe ale Re(V). *Hexafluororenații de tipul M* ReF_6 se pot obține prin reducerea ReF_6 cu MI în $SO_2(l)$ sau soluție de IF_5. Sărurile albe obținute sînt izostructurale cu compușii similari ai molibdenului, wolframului, niobiului sau tantalului. În aer umed sau în apă, se descompun în ReO_4^-, ReO_2, ReF_6^{2-} și acid fluorhidric. Compus diamagnetic $K_3[Re(CN)_8]$ se obține din K_2ReI_6 și KCN în etanol. Prin coordinarea X^- la oxohalogenuri, în principiu, se pot forma oxohalogenoanioni ai reniului (V). Se cunosc anioni de tipul $[ReOX_4]^-$ unde $X = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-$, precum și $[ReOX_5]^{2-}$ unde $X = Cl, Br$.

Oxohalogenorenatul de potasiu $K_2[ReOX_5]$, de culoare verde se obține prin reducerea cu iod a $KReO_4$ în mediu de HCl sau HBr. Soluțiile respective ce conțin $K_2[ReOX_5]$ se disproporționează repede în compuși ai Re(IV) și Re(VII), iar prin diluare se separă $ReO_2 \cdot n\, H_2O$. Recent s-a obținut Cs_2ReOCl_5 prin precipitarea cu CsCl a unei soluții proaspete de $ReCl_5$ în acid clorhidric concentrat.

Compușii M_2ReOCl_5 unde $M = K$, Cs sînt paramagnetici. K_2ReOCl_5 are structură tetragonală distorsionată, ce derivă de la structura K_2ReCl_6.

Oxoanionul reniului (V) *de tipul* $[ReOX_4]^-$ (unde $X = Cl^-, Br^-$) se obține prin reducerea $KReO_4$ într-un amestec de CH_3OH și acid sulfuric concentrat și zinc granulat. Prin reacții de schimb se pot obține o serie de alți compuși. Studii cu raze X au arătat că prezintă o simetrie (C_{4v}) de piramidă pătrată, cu oxigenul în vîrful piramidei. În toți acești oxoanioni ai Re (V) legătura Re—O este scurtă (1,72 ± 0,02 Å). Spectrul IR în cazul ionului $ReOX_4^-$ prezintă frecvențe în jur de 1000 cm^{-1}, în timp ce în alți compuși apare în jur de 920—970 cm^{-1}. Spectrul în IR îndepărtat în cazul Cs $[ReOCl_5]$ prezintă frecvențe atribuite astfel: Re—Cl (308 cm^{-1}) Re—O (236, 220 cm^{-1}); O—Re—Cl (180 cm^{-1}). Oxoanionul $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$ s-a obținut prin acțiunea KCN și N_2H_5OH asupra $KReO_4$.

La reducerea $HReO_4$ cu fosfine, amine sau stibine terțiare în amestec de etanol și acid clorhidric s-au separat compuși de tipul $ReOCl_3(ER_3)_2$, atomul de oxigen fiind plasat în poziție *trans*.

Nitridocompuși ai reniului (V). La fel cu osmiu care formează compuși cu legătură Os—N, reniu tinde să formeze compuși cu legătură Re—N, de exemplu în anionul $[NReO_3]^{2-}$, La reducerea cu hidrazină a Re_2O_7 în prezență de diverși liganzi s-au format compuși similari cu legătură Re—N, de exemplu: $NReCl_2(PR_3)_2$ și $K_2[NRe(CN)_4H_2O]$.

Halogenuri și oxohalogenuri ale reniului (VI). Reniul (VI) formează halogenurile ReX_6($X = F$, Cl), oxohalogenurile ReO_2X_2 și $ReOX_4$, precum și halogeno-oxohalogenorenați complecși de tipul $[ReF_8]^{2-}$, $[ReF_7]^-$, $[ReOX_5]^-$ și $[Re_2O_3Cl_8]^{2-}$.

Hexafluorura de reniu, ReF_6 se obține prin interacția directă a elementelor, în tub închis la temperatura de 125°C. Cristalele galbene obținute se topesc la 18,7°C transformîndu-se într-un lichid galben. Hexafluorura de reniu formează vapori monomeri, cu structură octaedrică, care s-a pus în evidență prin spectre IR și Raman. Momentul magnetic ($\mu = 0{,}25$ MB la 25°C) este mai scăzut față de un compus al Re(VI) de tip d^1. Este stabilă în vase Pirex la 25°C, în aparatură de sticlă în prezență de cantități mici de apă se descompune complet conform reacției:

$$3ReF_6 + 10H_2O \longrightarrow 2HReO_4 + 18HF + ReO_2$$

Soluția depune în timp $ReO_2 \cdot nH_2O$. ReF_6 este redusă de hidrogen sau dioxid de sulf conducînd la fluoruri ale reniului în stări de valență inferioare. Captează cu ușurință un electron cu formarea anionului ReF_6^-. Puterea oxidantă se manifestă față de NO, FNO și FNO_2 cu formarea de $NOReF_6$, $(NO)_2ReF_8$ și NO_2ReF_7 ce sînt formulate ca săruri. Reacționează cu $N_2H_6F_2$ în mediu de HF anhidru formîndu-se amestec de $N_2H_6[ReF_6]_2$ și $N_2H_6[ReF_6]$.

Pentafluoro-clorura de reniu (VI), ReF_5Cl se formează prin reacția dintre $ReCl_5$ cu fluor, la −30°C. Această fluorură mixtă se descompune repede la 20°C conducînd la ReF_6 și cloruri ale reniului în trepte inferioare de valență. Spectrul IR al ReF_5Cl este similar cu al WF_5Cl.

Hexaclorura de reniu, $ReCl_6$, se obține prin încălzirea reniului metalic (proaspăt preparat prin descompunerea termică a NH_4ReO_4 în hidrogen) în clor (lipsit de oxigen); se obțin vapori de culoare verde ce se condensează într-un solid verde-brun. Se descompune hidrolitic în $HReO_4$, ReO_2 și HCl.

Oxofluorurile de reniu (VI), $ReOF_4$ și ReO_2F_2 se obțin prin acțiunea unui amestec de fluor cu oxigen asupra reniului metalic încălzit la 125–300°C, prin hidroliza lentă a ReF_6 sau prin acțiunea ReO_3 asupra ReF_6. Se face separarea și purificarea prin distilare fracționată. La fel cu ReF_6, oxofluororenații hidrolizează la cald în HF, $HReO_4$ și $ReO_2 \cdot nH_2O$.

Oxotetrahalogenorenații (VI), $ReOX_4$ unde $X = Cl$, Br se obțin la încălzirea reniului metalic în halogen ce conține urme de oxigen, sau prin acțiunea oxigenului asupra unui amestec de $(ReX_3)_3$ și ReX_5. Se prezintă sub formă de cristale verde-brun, respectiv albastru, ușor hidrolizabile pînă la separarea $ReO_2 \cdot nH_2O$ și a $HReO_4$.

Halogenuri și oxohalogenuri complexe ale reniului (VI). *Hexafluorura de reniu* formează cu fluoruri alcaline în solvent ionic IF_5 compuși ce conțin ionul ReF_8^{2-}(de culoare roz) similar cu compușii molibdenului și wolframului. Lucrări recente au arătat că se obțin și fluoruri complexe, de culoare galbenă, ce conțin ionul $[ReF_7]^-$. Din punct de vedere chimic sînt extrem de reactivi, în prezența unor cantități mici de apă formează oxofluoruri complexe $[ReOF_5]^-$, iar în timp, în prezența unor cantități mari de apă hidroliza merge pînă la $ReO_2 \cdot nH_2O$. $KReOF_5$, precum și alte săruri ce conțin ionul albastru $ReOF_5^-$ se obține prin hidroliza menajată a K_2ReF_8; compușii sînt solubili în eteri, cetone, dar hidrolizează în apă.

În reacția $ReOCl_4$ cu Et_4NCl sau Ph_4NCl se formează *oxopentaclororenați* (VI) ce conțin ionul $[ReOCl_5]^-$. Spectrul IR indică o bandă la 968 cm^{-1} ce ar corespunde unei grupări terminale Re=O. Acești *oxohalogenocomplecși*,

în mediu de $CHCl_3$, formează săruri purpurii, greu solubile, ce conţin ionul $[Re_2O_3Cl_8]^{2-}$. Spectrul IR al acestor compuşi diamagnetici prezintă două benzi, una la 970 cm^{-1} corespunzînd grupărilor terminale Re=O şi altă bandă la 730 cm^{-1} ce corespunde grupei simetrice Re—O—Re.

Halogenuri şi oxohalogenuri ale reniului (VII). Starea heptavalentă a reniului fiind mai stabilă decît la mangan se cunosc următoarele halogenuri şi oxohalogenuri: ReF_7, $ReOF_5$, ReO_2F_3, ReO_3X şi oxoanionii complecşi $[ReO_2F_4]^-$ şi $[ReO_3Cl_3]^{2-}$.

Heptafluorura de reniu, ReF_7 se obţine prin tratarea pulberii de reniu cu fluor sub presiune de 3 atm, la 400°C; se prezintă sub forma unui solid de culoare galbenă-deschis, cu celula elementară cubică centrată. Este stabilă peste 400°C şi nu reacţionează cu oxigen nici la 500°C. În prezenţa apei hidrolizează conducînd la $HReO_4$ şi HF. Reniul (VII) formează un număr mare de *oxofluoruri*. Astfel $ReOF_5$ şi ReO_2F_3 se formează prin acţiunea fluorului asupra ReO_2 sau prin acţiunea unui amestec de fluor şi oxigen asupra metalului pur, în final se separă prin distilare fracţionată. $ReOF_5$ în fază gazoasă are structură similară cu $OsOF_5(C_{4v})$. Ambele oxofluoruri hidrolizează în apă cu separare de $HReO_4$ şi HF·ReO_3F se poate obţine prin acţiunea HF anhidru asupra ReO_3Cl sau $KReO_4$, precum şi prin acţiunea IF_5 asupra $KReO_4$. Se prezintă sub forma unei pulbere galbenă, mai stabilă decît MnO_3F, dar mai reactivă decît ReO_2F_3.

Trioxohalogenuri de reniu (VII), ReO_3X unde X = Cl, Br se formează prin acţiunea oxigenului asupra unui amestec de ReX_5 şi $(ReX_3)_3$, halogenarea directă a ReO_3 sau amestec de halogen şi oxigen asupra Re_2S_7. Se prezintă ca un lichid incolor, respectiv solid incolor, sensibili la lumină. Structura a fost determinată prin microunde, simetrie aproape tetraedrică cu distanţa Re—X (2,23 Å), Re—O (1,761 Å), iar unghiul X—Re—O (108° 20′).

Spectrele IR indică un semnal puternic în jur de 960 cm^{-1} ce corespunde frecvenţei Re=O. Ionul $[ReO_2F_4]^-$ se formează prin acţiunea BrF_3 asupra perrenaţilor metalelor alcaline. Toţi oxofluororenaţii (VII) alcalini se prezintă sub formă de cristale galbene, higroscopice şi care hidrolizează la $HReO_4$. Ionul trioxoclororenic (VII), $[ReO_3Cl_3]^{2-}$ a fost identificat în soluţia galbenă obţinută la dizolvarea $HReO_4$ în acid clorhidric concentrat. La adăugare de CsCl s-a separat $Cs_2[ReO_3Cl_3]$. Spectrul Raman indică prezenţa în acest ion a două vibraţii pentru Re=O care sugerează o configuraţie C_{3v}.

16.3.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Literatura de specialitate menţionează existenţa unor săruri de reniu sub formă de *azotaţi, fosfaţi, carboxilaţi* şi *acetil-acetonaţi*. Formarea de compuşi binucleari este caracteristică reniului, cum sînt: $Re_2(O_2CCH_3)_2X_4 \cdot 2L$, $Re_2(O_2CCH_3)_3Br_3 \cdot H_2O$, $Re_2(O_2CR)_2(O_2CCCl_3)_2Cl_2$ şi $Re_2(O_2CCCl_3)_2Cl_4$ unde L = H_2O sau piridină, X = Cl, Br şi R = CH_3, $(CH_3)_3C$. Schema reacţiei de sinteză a acestor carboxilaţi din $Re_2Cl_8^{2-}$ sau $Re_2Br_8^{2-}$ este prezentată în figura următoare (fig. 16.15).

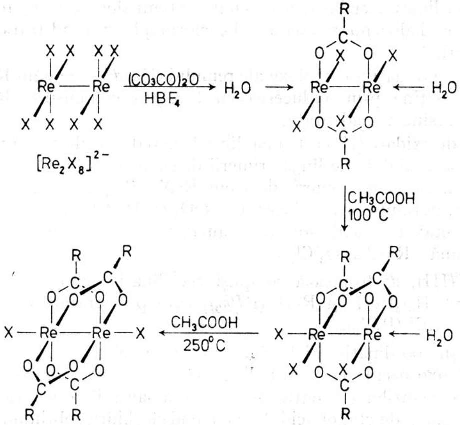


Fig. 16.15. Schema reacției și structurile posibile ale carboxilaților de reniu (III).

Aceasta arată de asemenea și structura probabilă a carboxilaților complecși ai reniului (III), păstrîndu-se legătura metal-metal, carboxilații acționînd ca liganzi în punte.

Similar s-a obținut un compus al reniului (III) de tip cloro-nitrocomplecși ai reniului (III) de compoziție $CsReCl_3(NO_3)$, prin acțiunea acidului azotic asupra clorurii $Re_3Cl_{12}^{3-}$ și care a fost formulat ca un anion trinuclear $[Re_3Cl_9(NO_3)_3]^{3-}$ pe baza spectrului de absorbție.

Acetilacetonații mononucleari de formulă $ReOCl_2$*(acac)*(P*Ph*) $ReCl_2$*(acac)*$(PPh_3)_2$ și ReCl *(acac)*$_2$ (P*Ph*$_3$) au fost preparați prin acțiunea acetilacetonei *(Hacac)* asupra $ReOCl_2(OEt)(PPh_3)_2$; totodată s-a obținut și compusul binuclear Re_2Cl_4*(acac)*$_4$ ce conține grupări *(acac)* în punte. Prin acțiune acetilacetonei asupra ReO_2 s-a obținut acetilacetonatul simplu, Re*(acac)*$_3$. Se cunoaște un oxalat complex de compoziție $Na_2[Re(OH)_4(C_2O_4)]$.

Dioxidul de reniu (IV) hidratat sau soluția de $K_2[ReCl_6]$ reacționează cu acizi organici chelatizanți cînd se formează anioni complecși de compoziție $[Re_2O(OH)_6(X)_2]^{4-}$ unde X = oxalat, tartrat, citrat, galat. Aceste săruri sînt brune și diamagnetice asemănător cu $K_2[Re_2OCl_{10}]$.

16.3.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Reniu formează un număr foarte variat de compuși coordinativi, funcționînd în diverse trepte de valență. În general predomină compușii coordinativi spin jos și cu proprietăți paramagnetice. În acest capitol vom indica numai

compușii coordinativi cu liganzi ce conțin atomi donori azot, fosfor, arsen, oxid de carbon, halogeno- și pseudohalogenocomplecșii fiind tratați în capitolul halogenuri.

Dintre combinațiile complexe ale reniului (II), d^5 semnalăm $ReCl_2$*(diars)* care se pot obține prin reducerea cu $SnCl_2$ a compușilor Re (III) în prezență de arsine tetradentate.

Starea de oxidare (III) este una din cele mai des întîlnite pentru compușii coordinativi ai reniului. Pe lîngă trimerii de tipul $Re_3X_9L_3$(L = ligand monodentat) se cunosc și monomerii de tipul $ReX_3\,(PR_3)_3$. Specii octaedrice cu liganzi arsine, obținute prin reducerea $HReO_4$ cu H_3PO_2 în prezență de arsine în mediu de etanol și acid clorhidric, au fost semnalate în cazul *o*-fenillenbisdimetilarsină, [Re*(diars)*$_3$]Cl_3.

Reniu (III), d^4 formează compuși coordinativi monomeri și în cazul hidrurilor $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ReH$ și $ReH_3\,(PPh_3)_4$ care prin tratare cu HCl trec în cloroderivați $ReCl_4(PPh_3)_2$.

Compușii coordinativi ai Re (V) reprezintă cei mai cunoscuți compuși, predominînd oxospeciile ce conțin legături Re—O. Oxocomplecșii se obțin prin acțiunea liganzilor ce conțin fosfor, arsen sau stibiu asupra $HReO_4$ sau perrenați în soluții de etanol acidulate cu acid clorhidric, obținîndu-se speciile $ReOCl_3\,(ER_3)_2$, ce conțin legătura Re=O pusă în evidență prin date IR și raze X. Acești compuși pot fi ușor protonați transformîndu-se legătura Re=O în Re—OH. Una din cele mai neobișnuite reacții a $ReOCl_3(PPh_3)_2$ este cu piridină cînd se obține un compus portocaliu de tipul $[ReO_2py_4]Cl\cdot 2H_2O$, intermediar formîndu-se compusul $Re_2O_3Cl_4Py_4$, similar cu compusul molibdenului. În figura următoare se indică unele reacții caracteristice oxorenaților (V) complecși (fig. 16.16).

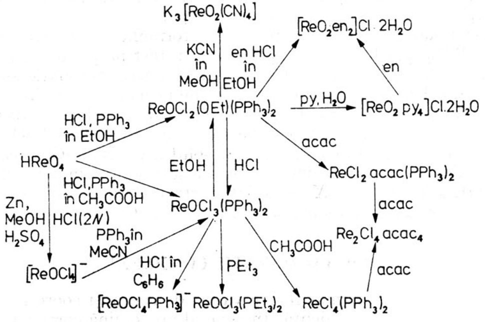


Fig. 16.16. Reacții ale oxorenaților (V) complecși.

Literatura de specialitate menţionează în cazul Re(V) şi o serie de compuşi ce conţin punţi oxo (O—Re—O), anume în $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$, $[ReO_2py_4]^+$ şi $[ReO_2en_2]^+$.

În chimia coordinativă a reniului un rol important ocupă studiul metal-carbonililor şi derivaţilor săi. Heptoxidul de reniu sub acţiunea monoxidului de carbon (200 atmosfere), la 250°C formează dimerul pentacarbonilului de reniu, $Re_2(CO)_{10}$. Se prezintă sub formă de cristale incolore, se descompun peste 400°C, sub acţiunea halogenilor trece în derivaţi halogenaţi $Re(CO)_5X$, se descompune sub acţiunea acizilor concentraţi (H_2SO_4 şi HNO_3), în prezenţa aminelor se transformă în $Re(CO)_3 \cdot L_2$. Prin acţiunea cianurilor alcaline asupra halogenocarbonililor se formează săruri de formulă generală: $Na[Re(CO)_4(CN)_2]$. În figura următoare se indică reacţii caracteristice ale carbonilului de reniu şi derivaţilor săi (fig. 16.17).

Prin acţiunea amoniacului lichid, a diferitelor amine organice, a fosfinelor, arsinelor sau izonitrili s-au obţinut numeroşi derivaţi ai $Re_2(CO)_{10}$ de tipul: $Re(CO)_4(NH_3)Cl$; $Re(CO)_3(NH_3)_2Cl$, $Re(CO)_3L_2Cl$, $Re(CO)_3(PR_3)_2Cl$, $Re(CO)_4(RCN)_2X$ tec.

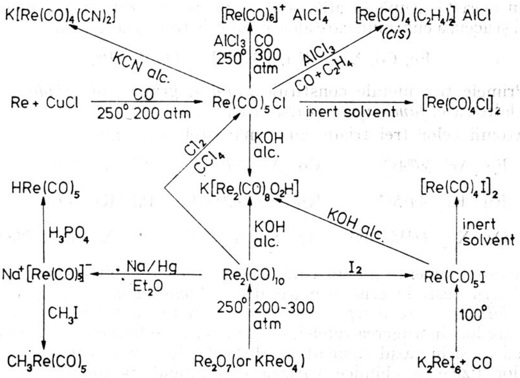


Fig. 16.17. Reacţii ale derivaţilor carbonilului de reniu.

17

GRUPA VIII
(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)
Caractere generale

În această grupă se află nouă elemente, așezate între subgrupa manganului și aceia a cuprului, care alcătuiesc cele trei *triade* ale lui *M e n d e l e e v*:

Fe, Co, Ni — Ru, Rh, Pd — Os, Ir, Pt.

Primele trei metale constituie *familia*, grupa sau *triada f i e r u l u i*, iar celelalte șase, *familia* sau *grupa metalelor p l a t i n i c e*.

Atomii celor trei triade au următoarele configurații electronice:

Fe [Ar] $3d^64s^2$	Co [Ar] $3d^74s^2$	Ni [Ar] $3d^84s^2$
Ru [Kr] $4d^75s^1$	Rh [Kr] $4d^85s^1$	Pd [Kr] $4d^{10}$
Os [Xe] $4f^{14}5d^66s^2$	Ir [Xe] $4f^{14}5d^76s^2$	Pt [Xe] $4f^{14}5d^96s^1$

Aceste elemente au un caracter metalic deosebit de pronunțat; *greutatea specifică* este în general mare, deci *volumul atomic mic* și în consecință au o *stabilitate mare a rețelei cristaline*. Punctul de topire, deci temperatura la care are loc distrugerea rețelei, ca și punctul de fierbere sînt foarte ridicate, întocmai ca și în cazul elementelor din celelalte două grupe vecine. Proprietățile lor fizice și chimice variază de-a-lungul perioadelor, proprietățile acelora din stînga asemănîndu-se cu acelea ale elementelor din subgrupa manganului, iar ale elementelor din dreapta cu acelea ale elementelor din subgrupa cuprului. Astfel, Fe, Ru și Os se aseamănă cu subgrupa manganului, în ce privește variația stărilor de oxidare, valorile apropiate pentru volumele și razele atomice, valori care determină izomorfismul unor compuși ai Fe^{2+} și Mn^{2+} (ceea ce explică prezența ambelor în unele minerale). Pe de altă parte, reniul se găsește împreună cu osmiul și iridiul în scoarța pămîntului. Ca și manganul și reniul, aceste trei metale (Fe, Ru, Os) formează compuși de tipul $M_2^IM^{IV}O_4$. Asemănarea dintre metalele Ni, Pd, Pt și acelea din subgrupa cuprului se observă, de exemplu, prin aceea că nichelul se găsește în minerale sub formă de sulfură împreună cu cuprul ca și prin prezența în

natură a paladiului și platinei împreună cu argintul și aurul, în caracterul lor nobil și deci slaba afinitate față de oxigen, o mai mare afinitate pentru sulf și aceeași structură a unor combinații complexe.

Cu toate acestea, datorită deosebirii dintre chimia fierului, cobaltului și nichelului, pe de o parte și aceea a celorlalte șase metale, pe de altă parte, ele sînt tratate în general separat.

17.1. TRIADA FIERULUI

Aceste metale fac parte din prima serie tranzițională (3*d*) și deci se aseamănă, în general, cu metalele care le preced în perioada a patra, însă chimia lor diferă totuși. Printre altele, cobaltul și nichelul nu formează oxo-anioni, iar ionul FeO_4^{2-} este foarte instabil și se comportă ca un oxidant mai puternic decît MnO_4^-. În afară de această stare de oxidare rară și de importanță minimă, fierul formează numeroase combinații simple și complexe în stările de oxidare II și III.

Spre deosebire de fier, starea de oxidare III nu este caracteristică pentru cobalt, decît în combinațiile complexe, iar compușii nichelului în această stare de oxidare sînt în număr foarte redus.

Aceste trei metale sînt feromagnetice (datorită interacțiilor în rețea momentele de spin sînt paralele), iar temperaturile (punct Curie), la care dispare această proprietate sînt foarte ridicate (768° la fier, 1150° la cobalt și 353° la nichel). În tabelul care urmează sînt trecute cîteva dintre proprietățile fizice mai importante ale acestor trei metale (tabelul 17.1).

Tabelul 17.1

Proprietățile fizice ale metalelor din grupa VIII

Element / Proprietate	Fer Fe	Cobalt Co	Nichel Ni
Numărul atomic (*Z*)	26	27	28
Masa atomică	55,847	58,933	58,71
Compoziția izotopică (%)	54(5,84) 56(91,68) 57(2,17) 58(0,31)	59(100)	58(67,76) 60(26,16) 61(1,25) 62(3,66) 64(1,16)
Configurația electronică	$[Ar]3d^64s^2$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Ar]\ 3d^84s^2$
Structura cristalină	α(c.c.tip W) γ(c.f.c. tip Cu) δ(c.c. tip W)	α(h.c.) β(c.f.c.)	α(c.f.c. tip Cu) β(h.c.)
Volumul atomic la 20° ($cm.^3.mol^{-1}$)	7,1	6,7	6,6
Densitatea la 20° ($g.cm^{-3}$)	7,86	8,83	8,9
Raza metalică (Å)	1,26	1,25	1,24
Raza atomică covalentă (Å)	1,17	1,16	1,15

Element / Proprietate	Fer Fe	Cobalt Co	Nichel Ni
Raza ionică (Å)			
M^{2+}	0,74	0,72	0,69
M^{3+}	0,64	0,63	0,62
Duritatea (Scara Mohs)	4,5	5,5	5
Temperatura de topire (°C)	1528	1490	1455
Temperatura de fierbere (°C)	3070	2900	2730
Căldura specifică la 20 °C (cal. g^{-1}. $grad^{-1}$)	0,1077	0,1001	0,1050
Rezistivitatea la 0°C μ.Ω, cm	8,8	5,60	6,14
Electronegativitatea			
(*Pauling*)	1,64	1,70	1,75
(*Allred-Rochow*)	1,83	1,88	1,91
Potențialul de ionizare (eV)			
$M \longrightarrow M^{+} + e^{-}$	7,90	7,86	7,63
$M^{+} \longrightarrow M^{2+} + e^{-}$	16,18	17,05	18,15
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + e^{-}$	30,64	33,49	35,16
$M^{3+} \longrightarrow M^{4+} + e^{-}$	57,1	53	56
Potențialul normal la 25° (E_0) în V			
M^{2+}/M	−0,44	−0,28	−0,25
M^{3+}/M	+0,77	+1,84	—
Abundența elementelor în scoarța terestră în % de greutate (parametri Clark)	4,7	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

17.1.1. FIERUL

17.1.1.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

De mai multe mii de ani fierul este metalul util cel mai important; abia relativ recent metalele ușoare aluminiul și magneziul au cucerit noi domenii de întrebuințare.

Foarte probabil egiptenii, cu 2500—3000 de ani î.e.n., au confecționat obiecte din fier, însă din cauză că metalul este așa de ușor corodat, obiectele, foarte vechi, din fier sînt mult mai rare decît acelea similare, făcute din aur, argint sau cupru. Cuptoare pentru topirea fierului au fost folosite în antichitate, însă natura exactă a procesului nu este cunoscută.

După cum scrie *Plinius cel bătrîn*, în „Istoria naturală“, (vol. XXXIV, cap. 39, ref. 5), reiese că fierul trebuie să fi fost folosit în mod obișnuit în diferite scopuri.

Fierul face parte dintre elementele cele mai răspîndite (4,7%) în scoarța pămîntului. În meteoriții feroși sau sideriți, (cam jumătate din meteoriții care cad pe pămînt) fierul este metalul cel mai frecvent (mai mult ca 90%); deaceea se presupune că miezul planetei noastre constă esențial din fier și nichel.

Fierul și celelalte elemente din familia lui au fost identificate de mult în spectrele stelelor, inclusiv în spectrul soarelui. Pe bază de analize foarte precise s-a stabilit că indiferent dacă fierul este de origină terestră sau meteorică, compoziția izotopică este aproape identică, ceea ce indică geneza comună a amîndorora.

Zăcămintele importante de minereuri de fier ale stratului superior al scoarței pămîntului sînt mase de magmă solidificată ale calcosferei, care prin erupții au străpuns învelișul de silicați. Probabil s-au separat chiar în stare lichidă, formîndu-se parțial *pirotine* $Fe_{1-x}S$, parțial *magnetită* Fe_3O_4.

La cristalizarea primară (protocristalizare) a magmei s-au format zăcămintele de cromit și ilmenit. La cristalizarea principală a silicaților fierul s-a separat întotdeauna în stare de oxidare II, de cele mai multe ori în amestec izomorf cu magneziu ca *ortosilicat (olivină)* și ca *metasilicat* $(FeMg)SiO_3$. În cristalizarea reziduală și după aceea din soluțiile hidrotermale, fierul s-a separat în special ca *pirită* FeS_2, *mispichel* FeAsS și *sideroză*, $FeCO_3$.

Prin dezagregarea chimică a silicaților sub acțiunea bioxodului de carbon și a apei, fierul a trecut în *hidrohematită* sau *goethită* FeO(OH), *limonită* cu un conținut mai mare de apă $FeO(OH) \cdot x\, H_2O$ sau în α—*hematita* Fe_2O_3. Parțial, fierul trece în soluție sub formă de carbonat acid și este transportat de ape, din care sub acțiunea oxigenului se separă sub formă de $Fe_2O_3 \cdot x\, H_2O$.

Fierul are patru izotopi stabili și șase radioactivi.

17.1.1.2. METODE DE OBȚINERE

Acestea variază în funcție de scopul urmărit, mai ales puritatea; în general *se bazează pe reducerea chimică sau electrochimică a unui compus, sau pe descompunerea termică.*

Reducerea oxizilor cu cărbune stă la baza procedeului industrial pentru obținerea diferitelor varietăți tehnice de fier (fonte, oțeluri), care de fapt sînt aliaje cu carbon și alte elemente.

Un minereu de fier este orice rocă, cu un conținut în fier, care să permită obținerea fierului în condiții economice satisfăcătoare. Minereurile folosite în siderurgie sînt acelea care conțin oxizi ca hematitele roșii (Fe_2O_3), hematitele brune (limonite $FeO(OH) \cdot x\, H_2O$) și magnetite (Fe_3O_4) sau care conțin sideroză ($FeCO_3$). Acestea din urmă trebuie mai întîi calcinate. În aceste minereuri, compușii respectivi de fier sînt asociați cu diferite minerale, ca de exemplu, silice, silicați ca amfiboli, clorite, carbonat de calciu etc. care constituie ganga. Calitatea unui minereu depinde în primul rînd de conținutul în fier, dar și de natura și proporția relativă a sterilului. Astfel sulful este un element supărător și minereurile cu un conținut mai mare ca 0,25% nu sînt recomandabile. Minereurile cu un raport P/Fe mai mare ca 1,8% sînt numite fosforoase. O caracteristică importantă o constituie raportul dintre CaO și SiO_2 (indicele de bazicitate al minereului), deoarece condiționează formarea zgurei în furnal.

În general se consideră că un minereu cu mai mult de 60% Fe este un minereu bogat, pe cînd un minereu cu mai puţin de 40% Fe este un minereu sărac. Totuşi acesta poate deveni rentabil dacă este supus unei concentrări.

Aceste operaţii de îmbogăţire au ca scop separarea particulelor minerale, metodele de separare bazîndu-se toate pe proprietăţile fizice ale particulelor minereurilor:

— separare magnetică;
— separare prin centrifugare;
— separare prin flotaţie;
— prăjire magnetizantă (în cazul minereurilor pe bază de Fe_2O_3, care în anumite condiţii de temperatură şi de cantitatea de oxigen sînt transformate în Fe_3O_4 şi apoi supuse unei separări megnetice).

S-au studiat şi unele procedee chimice de separare, preconizîndu-se o atacare alcalină a minereurilor silicioase.

Concentrarea sau îmbogăţirea minereului permite micşorarea cantităţii de zgură, ceea ce are ca efect o economie de cocs şi o creştere a producţiei zilnice de fontă.

În vederea unei preparări mai înaintate a minereurilor, acestea sînt supuse unui procedeu de aglomerare, care comportă mai multe etape.

În cele ce urmează se vor descrie sumar principalele procese chimice care conduc la elaborarea fierului prin reducerea minereului oxidic, cu cărbune, în exces, sub formă de cocs. Aceasta are loc în furnalul înalt, un cuptor cu cuvă înalt de 25—30 m şi cu un diametru de 8—10 m, care funcţionează neîntrerupt cîţiva ani, lucrînd în regim continuu şi producînd *fontă, zgură* şi *gaze de furnal.*

Şarja solidă, compusă din minereu, (oxizi de fier), combustibil (cocs metalurgic) şi un fondant (calcar) este introdusă în furnal pe la partea superioară (conul de încărcare). Pe la partea inferioară a furnalului, deasupra creuzetului, prin gurile de vînt se insuflă aer preîncălzit, la aproape 1000°, în recuperatoarele de căldură (cowpere). Aerul cald întîlneşte cocsul din şarjă şi îl arde pînă la oxid de carbon ($2C + O_2 \longrightarrow 2CO + 52,8$ kcal); în mersul lor ascendent gazele întîlnesc masa solidă, care se scoboară pe măsură ce se consumă (ajungînd în zone din ce în ce mai calde) şi anume cocsul prin ardere, iar minereul prin reducere. În felul acesta există o circulaţie în contra curent a gazelor şi a substanţelor solide, cu o mare diferenţă de viteză între ele.

Gazele de furnal (care se degajă pe la partea superioară conţin aproximativ 60% azot, 20% CO şi 12% CO_2, 0,5—4% hidrogen şi 0,5—3% metan şi sînt valorificate ca gaz combustibil cu o putere calorică de 900—1000kcal/Nm³. Pe măsură ce şarja coboară, se usucă, se preîncălzeşte şi ajunge în zona de reducere, unde minereul suferă acţiunea reducătoare a monooxidului de carbon. Practic această reducere se începe în cuvă la 400°—450°:

$$3F_2O_3 + CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + CO_2$$

Peste 500° au loc reacţiile:

$$Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$$

Peste 570°C, FeO este instabil și se descompune:

$$4FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + Fe$$

astfel încît în acest domeniu de temperaturi, oxidul Fe_3O_4 este redus direct la fier:

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3Fe + 4CO_2$$

Bioxidul de carbon, care rezultă, reacționează imediat cu cocsul după *echilibrul Boudouard:*

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

Peste 900° are loc reacția:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

Zona de reducere se extinde pînă spre partea superioară a etalajului, unde reducerea oxizilor, de fier este totală. Această zonă este totodată și o zonă de carburare. Pe baza tuturor observațiilor făcute, se admite că, în cea mai mare parte, carburarea are loc în stare solidă prin cementare. Fierul astfel carburat se topește la o temperatură mai joasă și la nivelul etalajului se găsește în stare lichidă, cînd se accentuează carburarea.

Fierul lichid poate dizolva o cantitate destul de mare de carbon și punctul său de topire (1528°C) scade cu aproape 400°, cînd conținutul de carbon crește pînă la 4,3% (compoziția eutecticului).

Acest fier lichid saturat cu carbon constituie *fonta*, care mai conține și alte elemente, în special Si, P, S și Mn, provenind din oxizii minereului, care sînt reduși odată cu oxizii de fier.

Reducerea silicei este limitată și nu are loc decît la temperatură ridicată, fiind facilitată de prezența cărbunelui pulverulent rezultat din disocierea monooxidului de carbon.

Minereurile fosforoase dau o fontă fosforoasă. În ce privește oxizii de mangan, conținuți în proporții variabile în multe minereuri de fier, sînt reduși de CO pînă la MnO. Însă în prezență de cărbune, poate avea loc reducerea oxidului de Mn^{II} la mangan, de către CO, peste 1400°. Se admite însă că reducerea oxidului MnO, urmează după reducerea silicei și are loc sub acțiunea siliciului:

$$2MnO + Si \rightleftharpoons 2Mn + SiO_2$$

Prezența sulfului în furnal se datorează în parte minereului dar mai ales cocsului, care poate conține pînă la 1% sub formă de $CaSO_4$.

În general fonta conține 2–4% C, 0,5–3% Si, 0,5–6% Mn, 0–2% P și urme de sulf (0,01–0,05%).

Oxidul de calciu, rezultat prin descompunerea calcarului, care a fost adăugat la șarjă, formează cu ganga greu fuzibilă din minereu un aluminosilicat de calciu ușor fuzibil, numit *zgură*, care se adună în creuzet deasupra fontei (fiind mai ușoară). La intervale regulate fonta și zgura se scurg din creuzet prin orificii separate.

Zgura are o serie de întrebuințări și anume zgurile acide avînd un caracter pietros, servesc ca balast și ca material de pavat; cele bazice au proprietăți hidraulice și sînt folosite la fabricarea cimentului de zgură.

În ce privește fonta se deosebesc două feluri: fonte cenușii și fonte albe. În cazul primelor, la răcirea lentă, carbonul se separă, în cea mai mare parte, sub formă de grafit, la aceasta contribuind conținutul ridicat de siliciu față de cel de mangan (Si $>$ 2%, Mn $<$ 0,2%). Acestea nu se pot forja și sînt casante la rece; în schimb se toarnă bine, umplînd complet golurile formei și de aceea sînt folosite în turnătorie. În cazul fontelor albe, prin răcire rapidă în cochilii, carbonul rămîne sub formă de carbură, Fe_3C (cementită), influențînd totodată și procentul mai ridicat de mangan (Si $\leqslant$ 0,5%, Mn $>$ 4%). Acestea sînt mai dure, și servesc ca materie primă pentru *obținerea oțelurilor prin afinare.*

Actualmente afinarea fontei se face aproape exclusiv în fază lichidă; au loc reacții de oxido-reducere între elementele oxidabile și se oxidează complet elementul, a cărui reacție de oxidare este însoțită de cea mai mare variație de energie liberă. De fapt oxidarea are loc prin intermediul fierului, deoarece acesta existînd în cantitate mare în baie, se oxidează întîi la FeO, care se dizolvă în metal și este apoi redus de celelalte elemente. Dacă oxidul format poate da un compus cu zgură, atunci oxidarea elementeului respectiv are loc ușor. Studiul reacțiilor de oxidare a sulfului și fosforului a arătat că acestea nu pot fi îndepărtate dacă zgura este acidă. Din contră, formarea unei zguri bazice permite în mare măsură îndepărtarea fosforului și o anumită desulfurare.

Procedeele de afinare diferă prin modul, cum se realizează încălzirea băii și prin natura agentului oxidant. Procedeele clasice folosesc ca agent oxidant aerul în convertizor (*Bessemer*, 1855, *Thomas*, 1878), respectiv oxigenul pur (procedeui L.D., 1953) sau oxidul de fier în cuptoare cu vatră (*Siemens-Martin* 1864).

Obținerea oțelului în convertizor cu căptușeală acidă pentru fontele silicioase (*Bessemer*) și cu căptușeală bazică de magnezită sau dolomită pentru fontele fosforoase (*Thomas*) se bazează pe insuflarea unui curent puternic de aer (15—20 minute), care traversînd fonta lichidă, oxidează toți constituienții care trebuie eliminați. Căldura degajată din această oxidare rapidă (care se datorează în special conținutului de siliciu și fosfor din fontă) este cu totul suficientă pentru a încălzi baia metalică de la temperatura fontei lichide (aproximativ 1200°C) pînă la temperatura finală (aproximativ 1600°).

Primul element care se oxidează este siliciul și aproape în același timp manganul, iar după acestea urmează oxidarea carbonului. Pe cînd în cazul *procedeului Bessemer* practic nu se elimină fosforul și sulful, în cazul *procedeului Thomas*, fosforul este eliminat complet (defosforarea se accelerează numai după ce are loc decarburarea totală), iar conținutul de sulf scade cu40%.

În cazul insuflării cu aer, baia lichidă este poluată cu azot și oțelul obținut are un procent ridicat de azot (0,015, respectiv 0,010%), ceea ce contribuie la fenomenul de îmbătrînire, modificînd proprietățile mecanice. Pentru aceasta s-a căutat să se elaboreze procedee care să conducă la un procent mai scăzut de azot . Printre acestea se pot menționa *procedeul L.D.* (pus la punct

în Austria la Linz și Donavitz, în 1953), care folosește oxigen pur, în loc de aer și procedeul L.D.P. care este o adaptare a procedeului anterior pentru tratarea fontelor fosforoase.

În cuptoarele cu vatră Siemens-Martin, încălzite cu combustibil lichid sau gazos, cu putere calorifică mare, afinarea are loc sub acțiunea unei zguri oxidante din minereu de fier, însă reacțiile decurg mult mai lent.

Oxidul de fier, FeO, din zgură difuzează în masa topită și oxidează carbonul. Există o afinare acidă și una bazică, aceasta din urmă fiind mult mai folosită, în special pentru oțelurile obișnuite. Într-o variantă a acestui procedeu se injectează un curent de oxigen fie la interfața zgură-metal, fie la suprafața zgurii, îndepărtînd-o și ajungînd astfel la suprafața băii metalice. Decarburarea are loc rapid (cam 100 de minute) și se poate ajunge ușor la oțel extra-moale (0,02%C).

În cuptorul electric încălzirea are loc prin arcul electric format între cei trei electrozi de cărbune (alimentați cu curent trifazic) și baia metalică. Încălzirea este intensă și localizată, iar atmosfera cuptorului este neutră sau slab reducătoare, datorită oxidării cărbunelui din electrozi. Pe această cale se poate realiza o dezoxidare și o desulfurare avansată.

Oțelurile sînt aliaje de Fe—C cu 0,05—1,7% C (extra-moi — extradure). Acele cu 0,05—0,5%C numite și *fier forjabil*, sînt moi și ductile, se pot lucra cu ciocanul și se sudează bine. Odată cu conținutul în carbon cresc duritatea, elasticitatea, rezistența la rupere prin tracțiune, dar scade plasticitatea. Oțelurile bogate în carbon sînt deosebit de dure și se folosesc la fabricarea de scule speciale.

Printr-un tratament termic adecvat (călire, revenire, recoacere) se pot modifica proprietățile mecanice, în vederea scopului urmărit.

Proprietățile oțelurilor variază însă și cu adaosurile altor elemente, în special metale (oțelurile aliate). Acestea sînt oțeluri speciale, care mai conțin cantități mai mici sau mai mari de Si și Mn, precum și de V, Cr, Mo, W, Co, Ni sau Ti adăugate în timpul fabricației. Aceste oțeluri se caracterizează prin anumite proprietăți (duritate mare, chiar la temperatură ridicată, *rezistență la coroziune* etc,) și sînt folosite pentru scopuri speciale (de exemplu, oțelul V_2A, cu 18% Cr și 8% Ni, este *inoxidabil* și se folosește printre altele pentru aparatură chimică).

Ocazional se folosește pentru scopuri tehnice (de exemplu pentru magneți) *fier pur*, fără carbon. Aceasta se obține fie prin electroliza soluțiilor apoase ale unei sări de fier (purificată prin cristalizare fracționată, extracție cu solvenți, sau cu schimbători de ioni), fie prin descompunerea termică a pentacarbonilului $Fe(CO)_5$, (care se obține prin acțiunea monooxidului de carbon sub presiune și la 150—200° asupra fierului fin divizat). Atît fierul carbonilic, cît și cel electrolitic pot fi purificate mai departe prin topire în atmosferă de argon sau în vid (10^{-6} torr) și apoi prin topire zonală.

17.1.1.3. **PROPRIETĂȚI FIZICE, CHIMICE ȘI FIZIOLOGICE.**

Fierul pur este un metal alb-argintiu, relativ, moale care *există în trei modificații enantiotrope*: α (cubică centrată, tip W), forma stabilă în condiții obișnuite de temperatură și presiune care la 906° trece în γ (cubică cu

fețe centrate, tip Cu) iar la 1401° aceasta trece din nou într-o rețea cubică centrată (δ). Cauza acestei alotropii se pare că n-a fost încă stabilită, dar se crede că ar corespunde unei modificări a stării electronice a atomilor de fier.

Fierul este feromagnetic pînă la 768° (punctul Curie), cînd trece în stare paramagnetică, păstrînd o structură cubică centrată, (mai de mult s-a considerat că Fe—α paramagnetic existent între 768° și 906° reprezintă o altă modificație β). Tot paramagnetice sînt și modificațiile γ și δ. Modificația γ ar fi antiferomagnetică la temperatură joasă (punctul Néel ar fi 80°K). Magnetizarea fierului pur modificația α este temporară, deoarece dispare la îndepărtarea cîmpului magnetic exterior. În schimb aliajele Fe—C, în special oțelurile, prezintă o magnetizare permanentă. Transformările alotropice ale fierului sînt întovărășite de o variație bruscă a celorlalte proprietăți fizice, cum ar fi căldura specifică, rezistivitatea electrică, susceptibilitatea magnetică etc.

În stare compactă fierul este stabil în aer uscat sau față de apă, în absența oxigenului și a bioxidului de carbon. Stabilitatea se datorează unei pelicule fine și aderente de oxid. În schimb în aer umed sau în apă, în prezență de oxigen și bioxid de carbon, este atacat *(ruginește)* trecînd în oxohidroxid, FeO(OH), deoarece pelicula de oxid astfel formată nu este aderentă și fenomenul de oxidare progresează spre interior. Coroziunea fierului poate fi micșorată prin aliere cu diferite metale (Ni, Mo etc.) sau prin acoperire cu un strat protector (lacuri, zincare, fosfatare).

În stare fin divizată (obținut prin încălzirea oxalatului în curent de H_2) este oxidat, chiar la temperatura obișnuită de către oxigenul din aer, reacția avînd loc cu degajare mare de căldură, încît devine incandescent (fier piroforic).

Pe cînd acizii sulfuric și azotic concentrat îl pasivează (formarea peliculei de oxid la suprafața metalului), acizii neoxidanți ca acidul clorhidric și sulfuric diluat îl atacă, cu degajare de hidrogen (datorită potențialului său de oxidare):

$$Fe + 2HCl \rightleftharpoons FeCl_2 + H_2$$

La temperatură ridicată peste 500° este atacat de vaporii de apă, conform reacției reversibile:

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$$

La temperatura obișnuită, fierul rezistă la acțiunea soluțiilor diluate de hidroxizi alcalini, însă este atacat la cald de hidroxizi concentrați.

La încălzire slabă se combină energic cu clorul și ceilalți halogeni, precum și cu alte nemetale (sulf, seleniu, telur, fosfor, arsen, antimoniu, carbon, siliciu, bor).

Este bine cunoscută astăzi *importanța biochimică a fierului* care se găsește *în toate celulele animale și vegetale*. De mai bine de 200 ani se știe că fierul este un component necesar al globulelor roșii ale sîngelui, însă importanța sa pentru respirație a fost dovedită mai tîrziu prin cercetările lui *O. Warburg* și *R. Kuhn*.

Difuzînd prin membrana plămînului, oxigenul pătrunde în sînge, unde formează cu colorantul acestuia *hemoglobina* (o combinaţie complexă naturală, care conţine Fe^{II}, (pag. 1119), o combinaţie *oxihemoglobina*, care se disociază uşor, cedînd oxigen, iar acesta difuzează, prin pereţii capilarelor, în celule (unde sub acţiunea catalitică a fermentului respirator, o combinaţie cu fier înrudită cu hemoglobina, care are funcţiunea unei enzime de oxido-reducere, oxigenul este transmis substanţei organice), iar hemoglobina regenerată, prin circulaţia sangvină se întoarce prin vene, la plămîni, avînd astfel *rolul fiziologic* de transportor al oxigenului de la plămîni la ţesuturi.

În comparaţie cu fierul pur, diferitele aliaje cu nemetale şi metale ale acestuia, în special cele cu carbon (fonte şi oţeluri) au multiple şi variate întrebuinţări.

17.1.1.4. COMBINAŢIILE FIERULUI

Fierul formează compuşii în stările de oxidare II-, 0, I, II, III, IV, V, VI.

Dacă acei compuşi, în care funcţionează în stările de oxidare II şi III, sînt foarte numeroşi (în special cei cu Fe^{III} care sînt şi foarte stabili) toţi ceilalţi în care fierul are stări de oxidare inferioare sau superioare sînt în număr restrîns şi numai sub formă de combinaţii complexe.

17.1.1.4.1. COMPUŞI CU HIDROGENUL

Ca toate metalele, fierul poate dizolva hidrogen, cu degajare de căldură.

Studiile întreprinse au arătat că moleculele de hidrogen sînt adsorbite fizic, iar atomii (sau chiar ionii) sînt chemosorbiţi. Studiul proprietăţilor mecanice, la scoborîrea temperaturii sub $-110°C$, au condus să se admită că are loc o trecere de la o adsorbţie activată la o adsorbţie fizică.

Alte studii au arătat că absorbţia hidrogenului este favorizată de o anumită stare a suprafeţii, obţinută prin polizare electrolitică şi de o scoborîre de temperatură. Dacă starea suprafeţei este modificată mecanic, sau dacă se ridică temperatura, atunci are loc o degazare. Din studiul echilibrului fer-hidrogen s-a dedus că solubilitatea este proporţională cu rădăcina pătrată a presiunii hidrogenului. Totodată s-a mai constatat că solubilitatea în $\gamma-Fe$ este mai mare decît în $\alpha-Fe$ şi că aceasta creşte mult la trecerea punctului de topire, solubilitatea fiind foarte mare în fierul lichid. Solubilitatea este influenţată de impurităţile conţinute şi variază ca natura acestora; astfel, în timp ce siliciul o micşorează, cromul are o acţiune contrară.

Starea de suprasaturare, destul de depărtată de starea de echilibru, ar conţine pe de o parte hidrogen dizolvat în fier, adică o soluţie solidă de atomi de hidrogen în reţeaua fierului, şi pe de altă parte hidrogen captat în defectele macroscopice ale structurii, unde poate să se recombine în stare moleculară. Fierul ecruisat absoarbe mai mult hidrogen, decît fierul supus unei recoaceri, şi anume absorbţia este şi mai mare dacă ecruisajul se realizează în azot lichid.

Problema prezenţei hidrogenului în fier sau oţeluri este foarte importantă din punct de vedere tehnic, din cauza consecinţelor pe care le poate avea

asupra proprietăţilor mecanice. Astfel hidrogenul poate fi introdus în fier sau oţeluri, la obţinerea acestora, prin disocierea vaporilor de apă, hidrogenul dizolvat în metalul topit rămîne oclus după solidificare. În instalaţiile petroliere, hidrogenul poate pătrunde la presiune şi temperatură ridicată în metalul din care sînt confecţionate conductele, corodîndu-le mai ales în prezenţă şi de H_2S.

De asemenea hidrogenul poate pătrunde în metal la decaparea acestuia ca un acid, la o acoperire electrolitică şi chiar la obţinerea fierului electrolitic.

Această introducere a hidrogenului în fier sau oţeluri este favorizată de prezenţa unor elemente ca sulf, arsen, antimoniu, fosfor, care formează hidruri.

Deoarece hidrogenul are o influenţă dăunătoare asupra proprietăţilor mecanice ale fierului şi oţelurilor, în special asupra fragilităţii lor, este necesară o degazare, la scară industrială, a acestora.

În literatură se menţionează obţinerea unor hidruri FeH_2 şi FeH_3 (sau FeH_6) prin acţiunea clorurii de Fe (II), repsectiv celei de Fe III anhidre asupra unei soluţii eterice de bromură de fenil-magneziu în prezenţă de hidrogen, dar cum n-au fost obţinute în stare pură, existenţa acestora este nesigură, ne mai fiind confirmată de cercetări ulterioare.

17.1.1.4.2. COMPUŞI CU OXIGENUL

Fierul formează trei oxizi, care însă au tendinţa de a fi nestoichiometrici, formulele FeO, Fe_2O_3, şi Fe_3O_4 reprezentînd compoziţiile ideale ale acestor faze.

Monooxidul de fier (II) FeO se poate prepara prin încălzirea oxalatului de fier (II) în vid sub forma unei pulberi piroforice la aer; deoarece este instabil sub 570°, trebuie obţinut la temperatură mai ridicată şi răcit brusc, pînă la temperatura obişnuită, cînd este metastabil. În stare cristalină are o structură tip NaCl. Din studiile făcute pe diferiţi produşi preparaţi s-a observat o variaţie în ce priveşte compoziţia stoichiometrică, prezentînd un deficit de fier, de aceea această fază ar trebui reprezentată prin formula $Fe_{1-x}O$, valoarea lui x variind cu condiţiile de preparare.

Sub 570° se descompune după reacţia:

$$4FeO \longrightarrow Fe_3O_4 + Fe - 9{,}8 \text{ kcal}$$

Studiile bazate pe determinări micrografice, structurale şi magnetice au permis să se observe, la descompunerea fazei $Fe_{1-x}O$, trei stadii succesive şi anume, prezenţa de germeni cu structură apropiată de aceea a magnetitei, formarea magnetitei cu îmbogăţire de fier în faza $Fe_{1-x}O$ şi apoi descompunerea acestei faze.

La temperatura obişnuită monoxidul este paramegnetic, iar la temperaturi sub 198°K este antiferomagnetic.

Sub acţiunea oxigenului, a vaporilor de apă sau a oxizilor de azot monooxidul se transformă în Fe_3O_4 sau Fe_2O_3. Acest oxid poate reacţiona atît în stare solidă, cît şi în stare topită cu o serie de oxizi, dînd soluţii solide de

substituție $[Fe^{2+}_{1-y}M^{2+}_y]O^{2-}$ sau faze de tip cristalin nou($Cr_2O_3 \cdot FeO$, $Fe_2O_3 \cdot FeO$, $V_2O_3 \cdot FeO$, $TiO_2 \cdot FeO$ etc.)

Oxidul Fe_2O_3 este bine cunoscut sub cele două modificații α, romboedrică stabilă și γ cubică (pseudocubică) instabilă. În literatură se mai găsesc menționate modificațiile β cubică, δ hexagonală și ε monoclinică instabilă.

Modificația α se găsește în natură sub forma mineralului hematită și este izomorf cu corindonul. Acest oxid este produsul de oxidare completă, la temperatură joasă a fierului, a celorlalți oxizi sau a oxidului hidratat $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Se prepară prin calcinarea, în curent de oxigen, a compusului $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ la 400°, a oxalatului de fier (II) la 500°, sau a pentacarbonilului de fier, $Fe(CO)_5$, în exces de oxigen.

Această modificație are o structură de tip corindon, în care ionii de oxigen formează o rețea hexagonală compactă, iar ionii de Fe^{III} ocupă interstițiile octaedrice (două din trei).

Variația culorii (în general roșie) a produșilor obținuți prin diferite metode de preparare se datorează gradului de divizare a particulelor solide.

Hidrogenul și oxidul de carbon îl reduc la Fe_3O_4. Dar $\alpha-Fe_2O_3$ poate reacționa cu o serie de oxizi metalici dînd soluții solide (substituirea ionilor Fe^{3+} cu Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}), precum și compuși diferiți, ca de exemplu feritele, oxizi micști de forma $M^{II}O \cdot Fe_2O_3$ (unde M^{II} = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd.), care cristalizează cu o structură de tip spinel și sînt antiferomagnetici.

Oxidul $\alpha-Fe_2O_3$ este un pigment foarte bun.

Modificația $\gamma-Fe_2O_3$ se obține fie prin oxidarea oxidului Fe_3O_4 la 250—300°, fie prin deshidratarea modificației $\gamma-FeO(OH)$ la 240°. Structura acestei modificații poate fi considerată ca o aranjare cubică compactă de ioni de oxigen, cu ionii Fe^{III} distribuiți la întîmplare, atît în interarstițiile octoedrice, cît și în cele tetraedrice. Prin încălzire la 400° în aer trece ireversibil în $\alpha-Fe_2O_3$. Această modificație este un semiconductor electronic; se folosește pentru benzile de magnetofon.

Oxidul Fe_3O_4 se găsește în natură ca mineral, magnetita, sub formă de cristale octaedrice negre. Se poate obține prin încălzirea oxidului Fe_2O_3 peste 1400° sau la 250° în vid. Prin trecerea vaporilor de apă peste fier încălzit peste 500° se formează Fe_3O_4. Este un oxid mixt, care conține Fe^{II} și Fe^{III} și are o structură de tip spinel invers. Toți ionii de Fe^{II} se află în interstițiile octoedrice, iar în ce privește ionii Fe^{III} jumătate se găsesc în interstițiile tetraedrice și cealaltă jumătate în interstițiile octaedrice ale unei rețele cubice compacte de ioni de oxigen. Compusul Fe_3O_4 este ferimagnetic. Datorită bunei conductivități electrice în stare compactă și rezistenței față de agenții chimici, oxidul Fe_3O_4 se folosește ca electrozi, de exemplu la electroliza clorurilor alcaline.

Hidroxizi și acvooxizi de fier. În afară de $Fe(OH)_2$ se cunosc oxohidroxidul FeO(OH), care există în natură sub formă de goethită (α) și lepidocrocită (γ), precum și limonita $FeO(OH) \cdot xH_2O$. Nu există un hidroxid de Fe^{III}, dar se folosește în mod impropriu, această denumire pentru produsul gelatinos de culoare brună-roșcată, care se obține la precipitarea sărurilor de Fe^{III} cu amoniac, hidroxizi sau carbonați alcalini. Produșii astfel obținuți au un conținut în apă cu mult mai mare decît ar corespunde unui hidroxid și deschidratarea decurge în mod continuu pînă se ajunge la compoziția

FeO(OH). De aceea produșii obținuți prin precipitarea sărurilor de Fe^{III} cu hidroxizi alcalini sau amoniac sînt considerați ca $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

Acest gel mai rezultă prin hidroliză la fierbere a soluțiilor sărurilor de Fe^{III}, prin oxidarea rapidă a sărurilor de Fe^{II}, în mediu acid, sau prin coagularea solului respectiv.

Un *sol* de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ se poate obține prin hidroliza soluțiilor diluate a acetatului, clorurii sau azotatului de Fe^{III}, prin oxidarea cu apă oxigenată a soluțiilor diluate ale sărurilor de Fe^{II} ca și prin peptizarea gelului de $Fe_2O_3 \cdot$ $\cdot\, xH_2O$.

La temperatura obișnuită, cu timpul, gelul suferă o îmbrătrînire în sensul că se observă, prin analiză roentgenografică, un început de cristalizare, trecînd în $\alpha-Fe_2O_3$. În mediu alcalin se formează $\alpha-FeO(OH)$. Prin fierbere în soluție alcalină, la presiunea obișnuită, s-ar forma întîi $\gamma-FeO(OH)$ și apoi $\alpha-FeO(OH)$.

Gelurile de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ au o capacitate mare de adsorbție atît pentru substanțe solide, ioni din soluție, cît și pentru gaze și vapori.

Prin oxidarea cu clor a suspensiilor de $F_2O_3 \cdot xH_2O$ în hidroxizi concentrați sau prin oxidarea anodică a fierului în hidroxizi concentrați se obțin ferați, care conțin ionul FeO_4^{2-} cu Fe(VI), d^2. Se mai menționează că prin topirea piliturii de fier cu azotat de potasiu, topitura devine incandescentă. Prin dizolvare în apă, după răcire, se obține o soluție violetă, care conține K_2FeO_4. Din această soluție, prin adăugare de clorură de bariu, precipită sarea de bariu greu solubilă. Feratul de potasiu este izomorf cu sulfatul și cromatul de potasiu, deci ionul FeO_4^{2-} are o structură tetraedrică.

Ionul ferat este *relativ stabil în soluție bazică*, însă *în mediu neutru sau acid se descompune*:

$$4FeO_4^{2-} + 20H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+} + 10H_2O + 3O_2$$

Este un agent oxidant mai puternic decît permanganatul de potasiu.

Hidroxidul de Fe^{II} $Fe(OH)_2$, se obține sub forma unui precipitat alb, prin tratarea sărurilor de Fe^{II} cu hidroxizi alcalini, în absența aerului. La aer se oxidează extraordinar de repede, rezultînd intermediar produși cenușii verzui, (cu Fe^{II} și F^{III}) și final trece în $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ de culoare roșie-brună.

Dacă precipitarea se face în prezență de germeni de $Mg(OH)_2$, atunci $Fe(OH)_2$ se obține în stare cristalină, cu structura brucitei (o rețea stratificată de tip CdI_2).

Hidroxidul de Fe^{II} se dizolvă ușor în acizi dînd sărurile respective de Fe^{II}.

Oxohidroxidul de Fe^{III}, FeO(OH) există în natură sub formă de *goethită* (α) și *lepidocrocită* (γ). În literatură se mai menționează obținerea altor două modificații și anume $\beta-FeO(OH)$ ($\beta-$*lepidocrocită*) și $\delta-FeO(OH)$.

Goethita ($\alpha-FeO(OH)$ naturală care conține și alte minerale ca *hematită* și *limonită*, se prezintă fie sub formă de cristale mici prismatice, fie ca o masă fibroasă. Se prepară prin hidroliza sărurilor de Fe^{III} (azotatului, sulfatului) la fierbere, sub forma unui produs galben foarte fin, sau prin oxidarea rapidă cu aer sau apă oxigenată a hidroxidului de Fe^{II}, în mediu bazic, deasupra temperaturii de 60°.

Această modificație cristalizează ortorombic, avînd aceeași rețea ca și diasporul. Celula elementară are parametrii $a = 4.64$, $b = 10{,}0$ și $c = 3{,}03$ Å și conține 4 grupe FeO(OH), ionii de Fe^{III} fiind repartizați regulat în cele 8 goluri octaedrice, a aranjării hexagonal compacte a atomilor de oxigen. Are o structură stratificată, straturile alternînd în ordinea: OH—FeO——FeO—OH—OH—FeO ..., iar între straturile OH vecine ar exista legături de hidrogen. Această legătură slabă între două straturi OH vecine ar explica structura limonitei, care prezintă aceeași roentgendiagramă ca și goethita, dar conține o cantitate de apă în plus și anume că aceste molecule de apă ar fi inserate între straturile de OH vecine.

Analiza termică diferențială atît a goethitei naturale, cît și a celei sintetice, indică următoarea reacție de deshidratare:

$$2FeO(OH) \longrightarrow \alpha Fe_2O_3 + H_2O + 9{,}3 \text{ kcal}$$

În cazul limonitelor deschidratarea începe la temperatură mai joasă prin eliminarea apei inserate și apoi a apei de constituție.

Lepidocrocita (γ—FeO(OH) naturală se prezintă sub forma unei mase fibroase de culoare roșie brună. Se prepară prin oxidarea foarte lentă, în mediu acid, alcalin în prezență de ioni Cl^- sau SO_4^{2-}, sau în absența oricărui adaos. Are o structură ortorombică ($a = 3{,}87$, $b = 12{,}4$, $c = 3{,}06$ Å) stratificată, cu 4 grupe FeO(OH) în celula elementară. Lepidocrocita este mai puțin stabilă decît goethita, deshidratarea după reacția:

$$2\gamma - FeO(OH) \longrightarrow \gamma - Fe_2O_3 + H_2O + 5 \text{ kcal}$$

începînd la 240°. La 400° este aproape terminată, la 500° se observă modificația $\alpha - Fe_2O_3$ care mai conține ceva apă, iar la 750° nu mai conține apă.

α — lepidocrocita este unul din constituenții ruginii.

β — *lepidocrocita* (β — FeO(OH) a fost obținută prin hidroliza sărurilor de Fe^{III}, în prezență de ioni Cl^- sau F^- (sau $FeCl_3$ sau un amestec de alaun de fier și clorură de potasiu). Această modificație are o structură tip α MnO_2; celula elementară are parametrii $a = 10{,}48$ Å și $c = 3{,}023$ Å și conține 8 grupe FeO(OH). Prin încălzire pierde apa și la 200° trece în $\alpha - Fe_2O_3$.

Modificația δ FeO(OH) se obține prin oxidarea rapidă a hidroxidului de Fe^{II} cu o soluție concentrată de H_2O_2 sau de $(NH_4)_2S_2O_8$. Are o structură hexagonală ($a = 2{,}941$, $c = 4{,}49$ Å) analoagă cu aceea a compusului CdOHF. Prin încălzire începe să se deshidrateze la 100° și trece în $\alpha - Fe_2O_3$.

Oxohidroxidul de fier se dizolvă ușor în acizi, dar într-o mică măsură și în baze putenice. Astfel prin fierberea unor soluții concentrate de hidroxid de stronțiu sau de bariu cu perclorat de fier (III) se obțin hexahidroxoferații (III), $M_3^{II}[Fe(OH)_6]_2$ sub formă de pulberi albe cristaline. Prin oxidarea acestora cu oxigen la temperatură ridicată (800—900°), în prezența hidroxizilor respectivi, se obțin compușii $M_2^{II}FeO_4$(M^{II} = Sr, Ba), cu Fe(IV), d^4:

$$M_3^{II}[Fe(OH)_6]_2 + M^{II}(OH)_2 + 1/2O_2 \longrightarrow 2M_2^{II}FeO_4 + 7H_2O$$

Din studiile roentgenografice s-a dovedit că acești compuși nu conțin ioni ferat (IV), ci sînt oxizi micști, cel de bariu avînd o structură de tip spinel.

17.1.1.4.3. COMPUŞI CU SULFUL, SELENIUL ŞI TELURUL

Compuşii cu sulf. Multe sulfuri ale fierului se găsesc în natură sub formă de minerale şi anume: FeS_2 sub formă de *pirită* şi *marcasită*, Fe_3S_4 (formula ideală), *greigita* (melnikovita) şi *smytita*, *pirotine*, $Fe_{1-x}S$, *troilita* FeS şi *mackinavita* $Fe_{1+x}S$.

Dintre acestea, numai pirita, fazele $F_{1-x}S$ şi monosulfura FeS pot fi preparate direct din elemente (în tub de cuarţ în vid, la cald). Celelalte faze sînt termic instabile şi pot fi sintetizate numai din soluţie sau prin metode hidrotermale.

În cele două modificaţii ale disulfurii FeS_2 (pirita cubică cu feţe centrate, stabilă şi marcasita rombică metastabilă), sulful există sub formă de ioni $(S_2)^{2-}$, în timp ce Fe^{2+} are configuraţia $d(t_{2g})^6$ cu spini împerechiaţi, de aceea FeS_2 este un semiconductor diamagnetic.

În cazul piritei, celula elementară ($a = 5{,}406$ Å) conţine 4 grupe FeS_2. În reţeaua tip NaCl distorsionată, atomii de fier ocupă locurile atomilor de sodiu iar perechile de atomi de sulf (a căror distanţă S—S este egală cu aceia pentru o legătură simplă) au centrul lor aşezat în locul atomilor de clor, însă astfel aranjate încît nu sînt paralele cu nici una din axele cubului. (fig. 17.1).

Marcasita are o celulă elementară ortorombică ($a = 4.436$, $b = 5.414$, $c = 3.381$ Å); prin încălzire (încet la 400°, mai repede de la 500° în sus) se transformă în *pirită*. Ambele modificaţii încălzite la 1000°, în absenţa aerului, cedează sulf şi trec în FeS.

Greigita, Fe_3S_4 are o structură cubică de tip spinel şi se pare că este paramagnetică cu un punct curie de 307°. Cealaltă modificaţie, smytita are o structură stratificată, care este de asemenea feromagnetică, după cum rezultă din spectrul *Mössbauer*.

Faza $Fe_{1-x}S$ cu o structură tip NiAs, este omogenă în domeniul $Fe_{0,90}S$—FeS la *temperatura Néel* de aproximativ 327°. *Pirotina monoclinică*, stabilă sub aproximativ 227°, are un domeniu de omogenitate îngust, corespunzător compoziţiei Fe_7S_8. Are o structură care provine de la tipul NiAs prin aranjarea vacanţelor (lacunelor) în straturi metalice alternînde. Momentele magnetice ale atomilor de fier în fiecare strat sînt paralele, în timp ce momentele în straturile adiacente sînt antiparalele, conducînd la ferimagnetism. Recent s-a obţinut o modificaţie hexagonală a compusului Fe_7S_8 cu compoziţia $Fe_{0,86}S$.

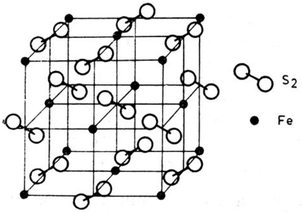


Fig. 17.1. Reţeaua cristalină a piritei

S-au găsit şi alte pirotine hexagonale (sau pseudohexagonale) în domeniul $Fe_{0,90}S$ — $Fe_{0,94}S$, structurile fiind înrudite cu aceea a fazei de temperatură ridicată tip NiAs. La temperaturi ridicate domeniul pirotinei hexagonale se extinde pînă la compoziţia FeS.

Troilita este stabilă sub 137°, structura sa provenind de la tipul NiAs prin deplasare ușoare ale atomilor de fier.

$Fe_{1+x}S$($x \approx 0{,}05$) are o structură stratificată de tip LiOH fierul avînd o coordinare tetraedrică. Această fază, care se găsește în natură ca mineral, *mackinavita*, poate fi preparată pe cale hidrotermală. Prin încălzire la 137° se descompune în fier și FeS hexagonală, cu o coordinare octaedrică a fierului.

Recent a fost preparată pe cale hidrotermală o altă modificație metastabilă a FeS, cu o structură de tip *sfalerit*, fierul fiind coordinat tetraedric.

Compuși cu seleniu. Se cunosc *f a z e l e*: $FeSe_2$, Fe_3Se_4, Fe_7Se_8, $Fe_{1-x}Se$, FeSe, $Fe_{1.04}Se$. Se prepară, în general, prin topirea în vid, în tub de cuarț a componenților foarte puri, în stare de pulbere. În unele cazuri după încălzire îndelungată la 1100°—1200° se răcește încet.

Diseleniura de fier, $FeSe_2$, se cunoaște în două modificații una de tip marcasită, stabilă pînă la 577°, și alta de tip pirită, sintetizată la presiuni mari. Ambele sînt semiconductori diamagnetici.

Faza Fe_3Se_4, cu un domeniu mare de omogenitate, are o structură tip Cr_3S_4; este ferimagnetică și prezintă o conductivitate metalică. La 707° se descompune.

Faza Fe_7Se_8 există în două modificații, ambele cu suprastructuri ordonate, de tip NiAs; de fapt nu este sigur dacă acestea sînt două forme polimorfe sau dacă nu cumva diferă puțin în ce privește compoziția. La aproximativ 297° dispare aranjarea vacanțelor, structura devenind de tip $Cd(OH)_2$—NiAs, iar la 397° de tip NiAs. Atunci Fe_7Se_8 aparține domeniului fazei nestoichiometrice Fe_{1-x} Se, în care $x = 0{,}00 - 0{,}23$ la 947°. Relativ de curînd s-a observat că faza Fe_{1-x} Se de tip NiAs suferă o transformare la aproximativ 877°, însă structura, la temperaturi înalte nu este încă cunoscută.

Seleniura stoichiometrică FeSe, cu structură tip NiAs, este stabilă sub 397°. La temperaturi mai joase există faza $Fe_{1.04}Se$, cu o structură tip LiOH, stabilă pînă la 447°.

Compuși cu telur. Aceștia se obțin prin încălzirea, în tub de cuarț, în vid a componenților puri, luați în raportul respectiv. La temperatura obișnuită sînt stabile numai două telururi. $Fe_{1.1}Te$, cu o structură de tip LiOH și $FeTe_2$ cu structura marcasitei. Această din urmă este un semiconductor diamagnetic, însă modificația de presiune ridicată care are structura piritei poate fi metalică.

O fază nestoichiometrică $Fe_{1+p}Te_2$ ($0{,}1 \leqslant p \leqslant 0{,}5$ la 377°) este stabilă sub aproximativ 497°, însă prin răcire bruscă poate fi ușor menținută la temperatura obișnuită. Această fază are o structură $Cd(OH)_2$ — NiAs, și prezintă un paramagnetism independent de temperatură și o conductivitate metalică.

Se pare că există și *o fază de temperatură înaltă*, cu compoziția aproximativă $Fe_{0,9}Te$.

17.1.1.4.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL ȘI ANTIMONIUL

Compuși cu azot. Difuzarea azotului în fier a făcut obiectul a numeroase studii fie la temperatură ridicată, fie la temperatură joasă, constatîndu-se că difuzia are loc mult mai încet în modificația γ decît în cea α.

Solubilitatea azotului în $\alpha-Fe$ ar varia între 0,02 la 200° și 0,09 la 590°.

Fierul nu se combină cu azotul, însă nitrurarea poate avea loc prin acțiunea unui amestec de amoniac și hidrogen asupra fierului sau a unui oxid la cald, cînd rezultă compușii semimetalici $Fe_4N(\gamma')$, $Fe_3N(\varepsilon)$ și $Fe_2N(\zeta)$.

Faza $Fe_4N(\gamma')$ se obține prin nitrurarea fierului cu un amestec de amoniac și hidrogen între 300° și 600° și poate fi considerată ca rezultînd prin inserția azotului într-o aranajare cubică compactă a atomilor de fier. Procentul de azot variază în funcție de condițiile de preparare de la 5,72% la 6,12% (stoechiometric: 5,88%). Se consideră că în rețeaua respectivă există două tipuri de atomi de fier; unii (Fe_I) se află în vîrfurile cubului, iar ceilalți (Fe_{II}) în centrul fețelor, astfel că există un Fe_I pentru trei Fe_{II}; atomii de azot se află în mijlocul golurilor octaedrice. Prin această distincție între atomii de fier, se pot explica posibilitatățile de substituție ordonată în această fază Fe_4N. Astfel sînt mai ușor substituiți atomii de Fe_I, rezultînd compuși cu structură de tip *perowskită* MFe_3N (în care M = Ni, Pd, Pt sau Zn, Mg—Al, Ga, In — Ge, Sn)

Faza Fe_4N *este feromagnetică*, punctul Curie variind cu conținutul de azot (481° pentru 5,7% N_2 și 508° pentru 6,1%). Această fază se descompune în vid la 640°, cedînd azot. La temperatura obișnuită, în aer umed, rezistă mai bine decît fierul.

Faza Fe_3N (ε) se obține prin nitrurare cu un amestec de amoniac și hidrogen între 500° și 800°; atomii de fier formează o structură hexagonală compactă, golurile octaedrice fiind ocupate de azot.

La 580° are loc descompunerea trecînd în Fe_4N:

$$8Fe_3N(\varepsilon) \rightleftharpoons 6Fe_4N + N_2$$

Faza Fe_3N este *feromagnetică*.

Faza Fe_2N (ζ) a fost obținută prin acțiunea amoniacului asupra fierului, a unui oxid sau a unei cloruri între 400° și 500°. Are o structură ortorombică, atomii de azot fiind în interestițiile disponibile. Conțininutul în azot variază de la 11,1% la 11,3%. Este stabilă pînă la 400°, cînd trece în faza ε, care la rîndul său trece în Fe_4N, prin cedare de azot.

$$12Fe_2N \xrightarrow[-2N_2]{} 8Fe_3N \xrightarrow[-N_2]{} 6Fe_4N$$

Formarea acestor faze joacă un rol important în siderurgie deoarece prin nitrurare suprafața oțelului devine foarte dură (mai dură decît prin cementare cu carbon) așa cum este necesar pentru anumite piese.

Compușii cu fosfor. În sistemul Fe—P. studiat de o serie de cercetători s-a pus în evidență formarea unor soluții solide cu $\alpha-Fe$ și $\gamma-Fe$, precum și a patru faze: Fe_3P, Fe_2P, FeP și FeP_2.

Faza Fe_3P (ε) a fost preparată prin încălzirea în tub de cuarț, în vid, a unui amestec de fier și fosfor în raportul respectiv, pînă cînd se obține un produs omogen. Este un compus de culoare cenușie, ca oțelul, care are o rețea tetragonală centrată (a = 9.107, c = 4,460 Å), celula elementară conținînd opt grupe Fe_3P și izomorfă cu Ni_3P, Mn_3P, Cu_3P.

Faza Fe_3P este *feromagnetică* cu punctul Curie 443°.

Faza Fe_2P se obține prin acțiunea fosforului (în cantitate calculată) asupra fierului topit, în atmosferă de azot sau prin încălzirea la 1100°—1200°, în vid, a unui aliaj de Fe—P mai bogat în fosfor decît Fe_2P, sub formă de cristale aciculare cenușii. Are o rețea hexagonală (a = 5,865, c = 3,456 Å; c/a = 0,589) și este slab feromagnetică.

Prin încălzire în aer sau oxigen se oxidează între 385° și 495°.

În această fază, fierul poate fi substituit complet prin mangan sau nichel, rezultînd o serie de soluții solide Fe_2P-Mn_2P și Fe_2P-Ni_2P.

Faza FeP se prepară prin acțiunea la cald a vaporilor de fosfor asupra Fe_2P sau prin încălzirea, în vid, a produșilor mai bogați în fosfor. Este un produs cenușiu ortorombic, analog cu FeAs, celula elementară avînd parametrii a = 5,191, b = 3,099, c = 5,792 Å. Prezintă feromagnetism. Prin încălzire se disociază după reacția: $2FeP_{(s)} \rightleftharpoons Fe_2P_{(s)} + P_{(v)}$

Fierul poate fi substituit prin Co, Cr și Mn rezultînd soluții solide.

Faza FeP_2 se obține prin încălzirea la 900°—1000°, în absența aerului, a unor produși cu compoziția între Fe_3P și FeP, cu fosfor în exces; excesul de fosfor este îndepărtat prin încălzire la 400° în vid. Are o structură ortorombică (a = 2,72, b = 4,97, c = 5,66 Å) tip marcasită cu 2 grupe FeP_2 în celula elementară.

Se disociază după reacția: $FeP_{2(s)} \longrightarrow FeP_{(s)} + P_{(v)}$

Compușii cu arsen. Cercetările întreprinse în cadrul sistemului Fe—As, au condus la precizarea fazelor care se formează, a domeniilor de stabilitate și a proprietăților acestora. Astfel, pe lîngă soluțiile solide de arsen în α-Fe și γ-Fe rezultă fazele: $Fe_2As(\varepsilon)$, $FeAs(\eta)$ și $FeAs_2$. Faza $Fe_3As_2(\zeta)$ instabilă sub 795°, descrisă de Hägg (1929), nu a mai fost observată în studiile ulterioare.

Faza Fe_2As se prepară prin încălzirea și apoi topirea unui amestec de pulbere de fier și arsen (în raportul corespunzător). Are o rețea tetragonală ($a = 3{,}627 \pm 0{,}002$, $c = 5{,}981 \pm 0{,}004$ Å). Este antiferomagnetică (punctul Néel este aproximativ 50°C).

Faza FeAs se obține prin încălzirea la 680° a fazei $FeAs_2$ în curent de hidrogen sau prin acțiunea vaporilor de arsen între 335 și 385° asupra unui aliaj de Fe—As sărac în arsen. Ar avea o structură corespunzătoare NiAs deformată. Este paramagnetică și se comportă ca un semiconductor.

Faza $FeAs_2$ există în natură ca *löllingită*. Se poate prepara din reacția între fier și arsen, la 700° în vid, sau prin acțiunea vaporilor de arsen între 430° și 618° asupra unui aliaj de Fe—As, sărac în arsen. Se consideră că această fază ortorombică are structura marcasitei. Celula elementară ($a = 5{,}301 \pm \pm 0{,}004$, $b = 5{,}979 \pm 0{,}005$, $c = 2{,}882 \pm 0{,}001$ Å) conține două grupe $FeAs_2$. Este un *semiconductor*.

Arsenul poate fi înlocuit parțial prin sulf, iar fierul prin cobalt și nichel, rezultînd compușii FeAsS, CoAsS și NiAsS, care se găsec și în natură.

Compușii cu antimoniu. Studiul sistemului Fe—Sb, întreprins de o serie de cercetători, a pus în evidență existența unor soluții solide de antimoniu în fier α și γ, precum și a fazelor FeSb și $FeSb_2$.

Faza FeSb se obține prin topirea în vid a fierului și antimoniului, în raportul respectiv, la temperatura obișnuită, are un domeniu de omogenitate cuprins între 63,5 și 65,5% Sb, care devine mai larg la temperatură mai ridicată. Structura este hexagonală, de tip NiAs, ai cărei parametri cresc odată cu

conţinutul în fier. Determinările magnetice efectuate pe probe cu compoziţia $FeSb_{0,833}$ şi $FeSb_{0,859}$ au arătat un *feromagnetism slab* între −190° şi 220°, deasupra temperaturii de 220°C, $FeXb_{0.8}$ *ar fi paramagnetică*.

Faza $FeSb_2$ se prepară prin încălzirea în vid a unui amestec de fier şi antimoniu, în raportul respectiv. Are o reţea ortorombică ($a = 3,189$, $b = 5,819$, $c = 5,520$ Å). Această fază este stabilă pînă la temperatura de 732°. Este *antiferomagnetică* (punctul Néel este de 500°).

17.1.1.4.5. COMPUŞI CU CARBONUL ŞI SILICIUL

Carburi. Sistemul Fe—C prezintă o însemnătate practică deosebită deoarece a stat la baza obţinerii oţelurilor. Diagrama de echilibru din figura alăturată (fig. 17.2) se referă la aliajele cu un conţinut de carbon pînă la 6,67% (care corespunde la compoziţia comentitei, Fe_3C), singurele care interesează din punct de vedere practic şi reprezintă condiţiile de formare şi transformare a diferiţilor constituenţi al acestui sistem. Acea parte din diagramă, deasupra temperaturii de 1401°, care se referă la δ—Fe, nu prezintă interes practic.

Structura intimă şi natura transformărilor au putut fi lămurite pe bază de studii microscopice, analiză termică şi roentgenografică.

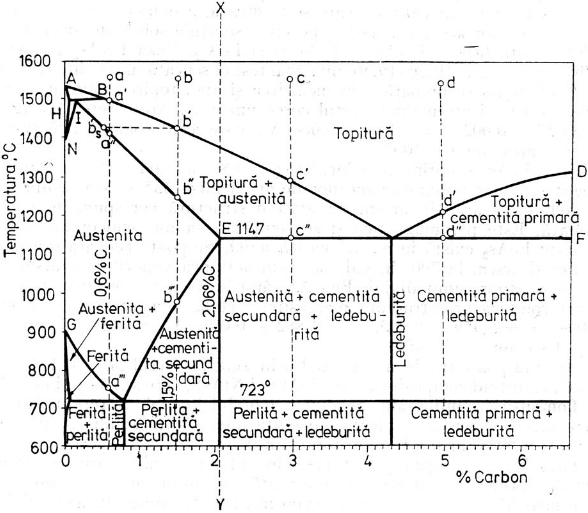


Fig. 17.2. Diagrama de fază a sistemului fier-carbon.

Constituenții principali, care se observă în oțeluri și fonte, sînt:

— *ferita*, care este o soluție solidă de carbon în α-Fe cu 0,02% C;

— *martensită*, care este o soluție solidă suprasaturată de carbon în α-Fe; are un aspect omogen și se găsește în oțelurile care au suferit o călire obișnuită;

— *austenită* este o soluție solidă de carbon în γ-Fe, cu maximum 2,06% C;

— *cementita* este carbura de fier Fe_3C(cu 6,67% C). Cementita primară se separă din topitură, iar cementita secundară se separă în faza solidă.

— *grafit*, sub forma căruia carbonul se găsește liber în fontele cenușii și în oțelurile supuse unei recoaceri puternice;

— *ledeburita* este un eutectic între austenită și cementită, care are 4,3% C;

— *perlita*, care nu este omogenă, fiind constituită din lamele fine de ferită și comentită (eutectoid ferită-cementită). Are o compoziție constantă cu 0,9% C și se găsește în oțelurile supuse recoacerii.

În diagrama Fe—C, punctul *A* corespunde temperaturii de topire a fierului pur (1528°), iar *D* punctul de topire al cementitei. Aliajele care conțin pînă la 4,3% carbon, încep să se solidifice la temperaturi mai joase indicate de curbă *ABC*. Din această masă nu cristalizează *fierul γ pur, ci soluții solide*, mai exact austenita, a căror compoziție este dată de curba IE, iar poziția arată că soluțiile solide sînt mai sărace în carbon decît aliajele lichide din care s-au separat. Astfel din acela cu 4,3% se depune soluția solidă limită cu 2,06%c. Totuși, dacă răcirea se face destul de repede, cum este cazul în practică, conținutul în carbon în punctul *E* ar fi de 1,75%. Aliajele cu mai mult de 4,3% depun cementită. În punctul *C* la 1147° se separă eutecticul dintre soluția solidă limită (*austenita*) și *cementita-ledeburită*; acest eutectic se mai separă alături de soluțiile solide, din toate amestecurile care conțin mai mult de 2,06%. Acele care conțin mai puțin sînt deja solide înainte de 1147° și sînt constituite exclusiv din soluții solide. Sub 1147° aliajele sînt solide. Prin răcire sub 1147° soluțiile solide depuse în cristalizarea primară, își schimbă încet compoziția lor după curba *ES* și acelea cu mai puțin de 0,9% C separă ferită, austenita rămasă îmbogățindu-se în carbon. La 723° și 0,8% în punctul *S* cristalizează perlita (eutectoidul ferită-cementită), terminnîndu-se solidificarea. Austenita cu peste 0,8% C, depune întîi cementită, apoi cristalizează eutectoidul la 723°.

Această diagramă corespunde faptelor, cum se verifică în majoritatea cazurilor în practică, adică la o răcire nici prea rapidă, nici prea lentă.

La răcire bruscă (*călire*) carbonul din austenită nu se mai poate separa ca cementită, ci rămîne ca martensită, componentă care se caracterizează printr-o duritate mare; însă atunci oțelul călit este foarte casant. Acesta este supus unui tratament termic, numit *revenire*, care constă în reîncălzirea oțelului, (fără însă a depăși domeniul de stabilitate al α—Fe) cînd se separă parțial ferită și cementită rezultînd un oțel mai puțin dur, care poate suferi deformări plastice.

În cazul unei căliri nu prea brusce și prin revenirea oțelurilor martensitice se formeată agregate microcristaline de *ferită* și *cementită*, numite *troostită* și *sorbită*.

După cum s-a văzut mai înainte, în aliajele de Fe—C apare carbura Fe_3C, cementita. Aceasta poate fi obținută și sintetic prin acțiunea carbonului

asupra fierului topit sau a unui gaz carburant (CO, $CO + H_2$, CH_4) asupra fierului fin divizat sau asupra unui oxid de fier.

Cementita are o structură ortorombică ($a = 4,5114$, $b = 5,0787$, $c = 6,7297$ Å) în care atomii de fier formează prisme trigonale, iar atomii de carbon se află în planul median al prismelor la distanţă egală de bază (fig. 17.3). Poziţia a fost determinată roentgenografic, prin difracţie electronică şi neutronică. Fiecare atom de carbon are şase atomi de fier vecini, la distanţe diferite: $2Fe_I$ (la 1,85 şi 1,89 Å) şi $4Fe_{II}$ (doi la 2,06 Å şi doi la 2,15 Å) (fig. 17.4).

Cementita este instabilă, descompunîndu-se instantaneu la 760°, după reacţia: $Fe_3C \longrightarrow 3Fe + C$ grafit. Este feromagnetică cu un punct Curie între 210° şi 215° (după metodele folosite).

În literatură se mai menţionează carburile: Fe_5C_2, Fe_7C_3, şi εFe_2C.

Carbura Fe_5C_2 se obţine prin carburarea fierului, oxizilor sau azoturilor de fier cu hidrocarburi, oxid de carbon sau amestecuri de oxid de carbon şi hidrogen la temperaturi între 200° şi 450°C. În cazul cînd se pleacă de la azoturi, se obţine o carbură bine cristalizată.

S-a observat formarea acestei carburi în masele catalitice, pe bază de oxizi de fier, folosite în sinteza hidrocarburilor prin *procedeul Fischer-Tropsch.*

Are o structură monoclină, fiind izomorfă cu Mn_3C_2. Este feromagnetică (punctul Curie la 248°C). Această carbură este instabilă peste 450°:

$$3Fe_5C_2 \longrightarrow 5Fe_3C + C$$

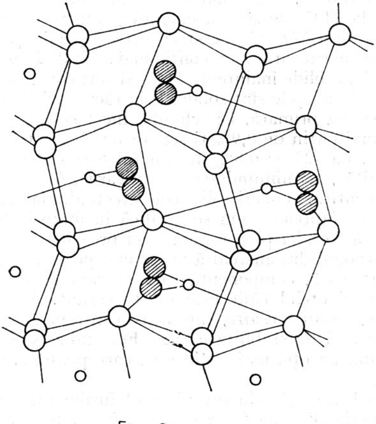


Fig. 17.3. Reţeaua cementitei (Fe_3C).

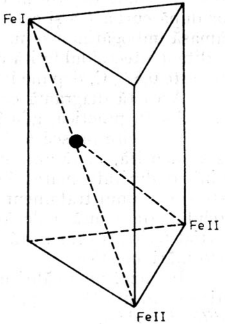


Fig. 17.4. Poziţia atomilor de fier în reţeaua cementitei.

Carbura Fe_7C_3 a fost observată de *Eckstrom* și *Adcock* în catalizatorii pentru sinteza hidrocarburilor. Din analiza roentgenografică rezultă că are o structură ortorombică ($a = 4{,}540$, $b = 6{,}879$, $c = 11{,}942$ Å) și este izomorfă cu Mn_7C_3.

Este un compus feromagnetic, cu punctul Curie la 250°C.

Se descompune după reația:

$$3Fe_7C_3 \longrightarrow 7Fe_3C + 2C$$

Carbura εFe_2C se formează numai la temperatură nu prea ridicată (170°), prin acțiunea amestecului de oxid de carbon și hidrogen asupra fierului fin dispersat (obținut prin electroliza unei săru de fier cu catod de mercur). Atomii de fier formează o structură hexagonală compactă, în interstițiile căreia se află atomii de carbon ($a = 2{,}757$, $c = 4{,}346$ Å, $c/a = 1{,}576$ Å).

Este feromagnetică; punctul Curie n-a putut fi determinat deoarece la 300° se descompune.

Siliciuri. În sistemul Fe—Si se cunosc două soluții solide de substituție a siliciului și anume în fierul α și în γ, precum și în fazele Fe_3Si, Fe_5Si_3, FeSi și $FeSi_2$. Dintre acestea din urmă sînt stabile Fe_5Si_3, (*faza* η) și FeSi (*faza* ε).

Soluția solidă în α—Fe, conține la temperatura obișnuită 15% Si; studiile roentgenografice au arătat că atunci cînd conținutul de siliciu ajunge la 5%, începe să se formeze o suprastructură care corespunde la Fe_3Si (14,3% Si) cu o celulă elementară dublă față de aceea a fierului α.

Această soluție solidă a fost studiată în mod deosebit din punct de vedere al proprietăților magnetice, deoarece conferă aliajelor ferosiliciu proprietăți care interesează electrotehnica.

Această fază ordonată Fe_3Si are un punct Curie la 550°C.

Faza η, Fe_5Si_3 se formează tranzitoriu, în timpul răcirii unui ferosiliciu cu 20—33% Si, pe seama soluției solide α. De fapt nu are o compoziție strict stoichiometrică, iar formularea ca Fe_5Si_3 s-a bazat pe faptul că această fază este izomorfă cu Mn_5Si_3.

Această fază hexagonală nu este stabilă decît între 825° și 1030°; sub 825° trece în FeSi și soluția solidă α. Totuși printr-o răcire chiar nu prea repede, poate fi menținută în stare metastabilă, la temperatura camerei.

Faza ε, FeSi rezultă la răcirea unui aliaj cu 50% at.Si și are o structură cubică ($a = 4{,}489$ Å).

Faza ζ, $FeSi_2$, se formează la răcirea aliajelor cu un conținut de 70% at. Si deoarece prezintă o variație a compoziției în jurul acestei valori, s-a mai propus și formula Fe_2Si_5. Are o structură tetragonală și este paramagnetică.

Aceste aliaje de Fe—Si (*ferosiliciu*) sînt folosite ca dezoxidanți în siderurgie, ca material rezistent la coroziune și în electrotehnică (*tole* pentru transformatori).

17.1.1.4.6. COMPUȘI CU BOR

Studiile diferiților autori au condus la concluzia că în sistemul Fe—B există trei soluții solide de bor în fier α, γ și δ și două faze bine definite $Fe_2B(\varepsilon)$ și $FeB(\eta)$.

Pe cînd soluțiile solide de bor în fier γ și δ sînt soluții interstițiale, se pare că aceea în fier α ar fi o soluție solidă de substituție.

Faza Fe_2B se obține din reacția între fier și bor, (în raportul respectiv) la 1000° în vid. Are o structură tetragonală centrată ($a = 5{,}111 \pm 0{,}001$ Å, $c = 4{,}248 \pm 0{,}001$ Å) de tip $CuAl_2$. Este izomorfă cu Co_2B, Ni_2B, Mo_2B, Wo_2B. Prezintă *feromagnetism* cu punctul Curie la 742°.

Faza FeB se prepară prin aceeași metodă ca și Fe_2B. Are o structură ortorombică ($a = 5{,}501$, $b = 4{,}058$, $c = 2{,}948$ Å), atomii de bor formînd lanțuri în zig-zag izolate, cu distanța $B—B = 1{,}77$ Å.

Este *feromagnetică*, avînd punctul Curie la 309°.

17.1.1.4.7. HALOGENURI

Cu halogenii, fierul formează compuși atît în starea de oxidare II, cît și III. În starea de oxidare II sînt cunoscute toate cele patru halogenuri atît anhidre, cît și hidratate.

Iodura și bromura pot fi preparate direct prin acțiunea halogenului asupra fierului (în cazul bromurii se folosește un exces de metal, pentru a împiedica formarea tribromurii). Celelalte două halogenuri anhidre se obțin prin acțiunea acizilor halogenați gazoși respectivi asupra metalului.

Prin dizolvarea metalului în soluții apoase ale acizilor halogenați se obțin hidrații respectivi: $FeX_2 \cdot nH_2O$ ($n = 4$ în cazul fluorurii, 6 în cazul clorurii și bromurii și 4 în cazul iodurii).

În starea de oxidare III nu se cunosc decît fluorura, clorura și bromura; iodura nu a putut fi obținută în stare pură, deoarece ionul Fe^{III} este un oxidant puternic față de ionul I^-.

Cele trei halogenuri stabile, FeX_3 se obțin prin acțiunea directă a halogenului asupra metalului. Se cunosc și halogenurile hidratate $FeX_3 \cdot 6H_2O$ (X = Cl, Br) și $FeF_3 \cdot nH_2O$ ($n = 4{,}5$ și 3).

Combinații cu fluor. *Difluorura de fier,* FeF_2 se obține prin acțiunea acidului fluorhidric gazos asupra fierului la cald, cînd fluorura volatilă se depune sub formă cristalină. Se mai poate prepara din $FeCl_2$ anhidră și HF gazos, la temperatura obișnuită și încălzind apoi la 1200° produsul obținut.

Difluorura este o substanță cristalină albă (cînd este impurificată cu FeF_3 este gălbuie) cu o structură de tip rutil (ca și NiF_2 și CoF_2). Nu este higroscopică și se dizolvă încet în apă.

Tetrahidratul difluorurii $FeF_2 \cdot 4H_2O$, se separă, în timp, din soluția obținută prin dizolvarea fierului într-o soluție apoasă de acid fluorhidric sau prin precipitare cu alcool. Se prezintă sub formă de cristale incolore puțin solubile în apă. În literatura mai veche se menționează și hidratul $FeF_2 \cdot 8H_2O$.

Trifluorura de fier FeF_3 se prepară prin acțiunea fluorului asupra fierului sau a triclorurii de fier; se mai obține din reacția între $FeCl_3$ anhidră și HF gazos la temperatura obișnuită și încălzire ulterioară la 1000°, cînd fluorura volatilă se depune în stare cristalină. Este o substanță de culoare verzuie.

Trifluorura este puțin solubilă în apă. Hidrogenul reduce la cald trifluorura la FeF_2 și apoi pînă la metal.

Se cunosc doi hidrați: $FeF_3 \cdot 4,5H_2O$ și $FeF_3 \cdot 3H_2O$. Hidratul $FeF_3 \cdot 4,5H_2O$ se obține prin evaporarea soluției de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ în exces de acid fluorhidric și păstrare în exsicator cu $CaCl_2$, pînă la formarea unei cruste cristaline. Aceasta este presată, sfărîmată și uscată pe $CaCl_2$, după spălare cu apă rece. Se prezintă sub formă de cristale roz deschis.

Se dizolvă puțin în apă. Prin încălzire la 100° trece în $FeF_3 \cdot 3H_2O$. Acesta se mai poate obține și prin evaporarea unei soluții de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ în HF 40% din care apoi la 17°—25° se depun cristale fine roz. În aer uscat (în exsicator pe $CaCl_2$ sau KOH) este stabilă. Cu M^IF formează compuși de tipul $M^I_3FeF_6$, $M^I_2FeF_5$ și M^IFeF_4. Structura lor se bazează pe rețele de octaedri FeF_6.

Combinații cu clor. *Diclorura de fier* $FeCl_2$ se prepară prin mai multe metode:

— prin acțiunea acidului clorhidric gazos asupra fierului la 500°;

— prin reducerea cu hidrogen a triclorurii încălzite;

— prin reducerea cu pilitură de fier a unei soluții de triclorură, în tetrahidrofuran;

— prin refluxarea triclorurii în clorobenzen;

— prin descompunerea fotochimică a compusului $Fe(CO)_4Cl_2$, cînd este foarte pură.

Este o substanță albă, *paramagnetică*, cu o rețea de tip $CdCl_2$; se dizolvă ușor în apă. Se dizolvă în alcool metilic și etilic, însă în prezența aerului se oxidează repede.

$FeCl_2$ anhidră reacționează cu piridina, formînd compusul $FeCl_2(C_5H_5N)_4$ (*N. Costăchescu, G. Spacu* 1911; *R. Weinland, V. Effinger, V. Beck*, 1927).

În sistemul $FeCl_2$—H_2O există următorii hidrați: $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ și $FeCl_2 \cdot H_2O$.

Hexahidratul, $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ se obține prin trecerea unui curent de HCl printr-o soluție saturată de clorură de fier (II) răcită mult sub 12,3° (deoarece prin dizolvarea HCl gazos se ridică temperatura și depășește 12,3°, care reprezintă punctul de transformare în tetrahidrat), cînd se separă cristale verzi deschise. Pe baza analizei roentgenografice s-a stabilit că hexahidratul conține unități octaedrice *trans* $[FeCl_2(H_2O)_4]$.

Tetrahidratul, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ se obține în absența aerului din soluția saturată fierbinte de clorură de fier (II) prin răcire deasupra temperaturii de 12,3° sub formă de cristale monocline verzi.

Dihidratul, $FeCl_2 \cdot 2H_2O$, se obține sub formă de cristale verzi din soluția fierbinte și saturată de clorură de fier (II), prin care se trece un curent de HCl, la o temperatură deasupra 76,5°, care este punctul de tranziție în tetrahidrat.

Deci între acești trei hidrați există posibilitatea unei tranziții în funcție de temperatură:

$$FeCl_2 \cdot 6H_2O \xrightleftharpoons{12,3°} FeCl_2 \cdot 4H_2O \xrightleftharpoons{76,5°} FeCl_2 \cdot 2H_2O$$

În literatură se mai menționează existența unui monohidrat dovedită prin analiză termică (161°).

Din soluțiile apoase de $FeCl_2$ și M^ICl (M^I = K, Rb, NH_4) se obțin compuși de tipul: $M^IFeCl_3 \cdot 2H_2O$ și $M^I_2FeCl_4 \cdot 2H_2O$.

Triclorura de fier, $FeCl_3$, se prepară prin încălzirea fierului (sub formă de pilitură) în curent de clor uscat. Prin aceeași metodă se poate obține și pe cale industrială, ca și prin acțiunea clorului sau a unui amestec de clor și oxid de carbon asupra minereurilor oxidice de fier, la cald.

Triclorura de fier anhidră se prezintă sub formă de cristale romboedrice de culoare roșie-brună, cu reflexe verzui, care se topesc la 306° și se volatilizează. În stare de vapori există ca *dimer* (după cum rezultă din determinările de densitate la 400°) cu o structură geometrică analogă triclorurii de aluminiu dimeră pînă la temperatura de aproximativ 700°, cînd predomină forma *monomeră*: $Fe_2Cl_6 \rightleftharpoons 2FeCl_3$

În stare solidă, triclorura are o structură stratificată ca și $CrCl_3$, cu deosebirea că atomii de clor au o aranjare hexagonală compactă.

Prin încălzire în vid se descompune în $FeCl_2$ și clor.

Triclorura este higroscopică, la aer umed este delicvescentă, transformîndu-se într-o soluție brună. În soluție apoasă există ionii $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, dar totodată are loc și o hidroliză, soluția devenind acidă:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons]Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H^+$$

și probabil

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} + 2H^+$$

Probabil că la un pH mai mare ca 2—3 se obțin specii și mai condensate, formîndu-se final geluri coloidale brune de tip $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Triclorura de fier este un agent oxidant slab.

Studiul sistemului $FeCl_3—H_2O$ a pus în evidență hidrații: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ $FeCl_3 \cdot 3,5\ H_2O$, $FeCl_3 \cdot 2,5\ H_2O$ și $FeCl_3 \cdot 2\ H_2O$.

Toți cei patru hidrați se topesc congruent.

Prin evaporarea pe baie de apă a unei soluții apoase de $FeCl_3$ (obținută prin dizolvarea $FeCl_3$ anhidră în apă, a oxizilor în HCl, ca și prin oxidarea unei soluții apoase de $FeCl_2$ cu clor) pînă cînd la răcire se prinde în masă, se obține hexahidratul care poate fi purificat prin topire pe baie de apă și cristalizare lentă ulterioară.

Prin păstrarea pe acid sulfuric concentrat a hexahidratului galben portocaliu, se obține un lichid vîscos, din care se separă cristale galbene roșietice de $FeCl_3 \cdot 2,5\ H_2O$.

Topind un amestec de $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ și $FeCl_3 \cdot 2,5\ H_2O$ se obține o soluție care se întărește la temperatura camerei. Dacă masa se încălzește acum deasupra temperaturii de 27,4°, se topește parțial, lăsînd un reziduu cristalin de $FeCl_3 \cdot 3,5H_2O$.

Combinații cu brom. *Dibromura de fier*, $FeBr_2$, se poate prepara pe mai multe căi:

— prin acțiunea vaporilor de brom (curent de CO_2 încărcat cu vapori de brom) asupra fierului în exces (pentru a evita formarea $FeBr_3$);

— prin acțiunea acidului bromhidric asupra fierului;

— din reacția între fier și bromură de sodiu la temperatură ridicată;

— prin descompunerea fotochimică a compusului $Fe(CO)_4Br_2$.

— prin deshidratarea, cu grijă, a hidraților în vid la temperatură cît mai joasă;

Dibromura se purifică prin resublimare în curent de acid bromhidric. Este o substanță cristalină galbenă, cu o structură hexagonală tip CdI_2; la aer umed se oxidează ușor.

Prin încălzirea la fierbere cu piridină a bromurii de fier (III) anhidră, cristalizează din soluție $Fe(C_5H_5N)_6Br_2$ sub formă de cristale galbene brune, instabile la aer (*G. Spacu*, 1914/1915).

Prin tratarea soluției de $FeBr_2$ în alcool metilic cu piridină se obțin cristale galbene de $FeBr_2\,(C_5H_5N)_4$ (*Weinland* și colaboratorii, 1927).

În sistemul $FeBr_2-H_2O$, între $-40°$ și $+132°$, au fost puse în evidență fazele: $FeBr_2 \cdot 9\,H_2O$, $FeBr_2 \cdot 6\,H_2O$, $FeBr_2 \cdot 4\,H_2O$ și $FeBr_2 \cdot 2H_2O$.

Tribromura de fier, $FeBr_3$ se obține prin acțiunea bromului asupra fierului sau asupra $FeBr_2$ în tub închis, la cald, sub formă de cristale de culoare roșie închisă. Este foarte higroscopică.

În literatură se mai menționează și existența hexahidratului $FeBr_3 \cdot 6\,H_2O$, ca și a compusului $Fe_3Br_8 \cdot 6\,H_2O$ care conține fierul în cele două stări de oxidare II și III.

Combinații cu iod. Se cunoaște în stare pură numai diiodura FeI_2 și tetrahidratul, $FeI_2 \cdot 4H_2O$.

Diiodura de fier, FeI_2 se prepară prin următoarele metode:

— direct din elemente la cald;

— din fier și NaI la temperatură ridicată;

— prin descompunerea fotochimică a compusului $Fe(CO)_4I_2$;

Se prezintă sub formă de cristale roșii brune higroscopice.

În literatură se menționează existența hidraților: $FeI_2 \cdot 9\,H_2O$, $FeI_2 \cdot 4H_2O$ și $FeI_2 \cdot 2H_2O$.

Tetrahidratul care se separă la răcirea soluției saturate fierbinți sub formă de cristale verzi delicvescente, se întrebuințează în farmacie.

17.1.1.4.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Se cunoaște un număr mare de săruri de la acești acizi, în care fierul se află în ambele stări de oxidare (II și III). Acelea în care fierul este în starea de oxidare II, se obțin în general sub formă de hidrați, de culoare verde, prin evaporarea soluțiilor apoase.

Unele dintre ele se găsesc ca minerale, de exemplu: $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, *vivianit* și $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$,*symplesit*.

Dintre sărurile cu Fe^{III}, azotatul, sulfatul și percloratul se obțin din soluțiile apoase sub formă de hidrați de culoare roz-deschis aproape albă.

$FeAsO_4 \cdot 2\,H_2O$ se găsește în natură ca *skorodit*.

De la oxoacizii halogenilor se cunosc compușii:

$$Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O \text{ și } Fe(ClO_4)_3 \cdot nH_2O \ (n = 9,\ 6).$$

De la oxoacizii sulfului se pot menționa: $FeSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 7, 4, 1$), $FeS_2O_6 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (n = 12, 10, 9, 7,5 7, 6, 3, 0). De la oxoacizii azotului se cunosc: $Fe(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (n = 9, 6., $Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (n = 9, 6).

De la oxoacizii fosforului, arsenului se cunosc următoarele săruri de fier: $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $Fe(H_2PO_2)_3$, $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$.

De la oxoacizii carbonului se cunosc, de exemplu: $FeCO_3$, $Fe(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, $FeC_2O_4 \cdot 1{,}5\,H_2O$, $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$.

În cele ce urmează vor fi descrişi numai sulfaţii, azotaţii şi carbonatul, care sînt cele mai importante săruri.

Sulfatul de fier anhidru, $FeSO_4$, rezultă prin oxidarea piritei în curent de aer la 250—300° sau prin reducerea sulfatului de Fe(III) cu SO_2, cînd de fapt se stabileşte un echilibru:

$$FeS_2 + 3O_2 \longrightarrow FeSO_4 + SO_2$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 \rightleftharpoons 2FeSO_4 + 2SO_3$$

Prin deshidratarea heptahidratului în curent de hidrogen sau nu se obţine în stare perfect anhidră, sau se decompune parţial.

Se prezintă sub forma unei pulberi albe foarte higroscopice.

În sistemul $FeSO_4-H_2O$ există hidraţii: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ şi $FeSO_4 \cdot H_2O$, dintre care primul şi ultimul se găsesc şi în natură.

Cel mai important este heptahidratul, care a fost cunoscut încă din antichitate. În secolul al XIII-lea *Albertus Magnus* (Bollstädt) foloseşte pentru prima dată denumirea de *vitriol verde*.

Industrial se obţine prin dizolvarea în acid sulfuric a deşeurilor de fier din industria siderurgică, sau ca produs secundar din cenuşele de pirite cuprifere, la separarea cuprului din soluţia sulfurică prin cementare cu fier. *Heptahidratul* cristalizează din soluţia apoasă sub formă de prisme monoclinice de culoare verde deschis. Este izomorf cu ceilalţi sulfaţi din seria magneziană.

Soluţia apoasă are o reacţie acidă din cauza hidrolizei şi la aer se oxidează uşor, formîndu-se săruri bazice.

Heptahidratul sulfatului de fier (II) se foloseşte ca mordant în vopsitorie.

Mult mai stabil faţă de aer este sulfatul dublu de fier şi amoniu, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ *(sarea lui Mohr)*, care cristalizează din soluţiile de sulfat de fier (II) prin adăugare de sulfat de amoniu.

Sulfatul de fier (III), $Fe_2(SO_4)_3$ se obţine din Fe_2O_3 prin dizolvare în acid sulfuric concentrat şi evaporarea soluţiei sub formă de cristale albe. Este higroscopic. Prin încălzire se descompune:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3SO_3$$

Se dizolvă în apă, hidrolizînd puternic.

Se cunosc o serie de hidraţi: $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (n = 12, 10, 9, 7,5 7, 6 şi 3), dintre care primii patru se găsesc sub formă de minerale.

Din soluţiile apoase echimoleculare de $Fe_2(SO_4)_3$ şi $M^I_2SO_4$ (M^I = K, Rb, Cs, NH_4, Tl^I) cristalizează *alauni*, $M^I[Fe^{III}(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, coloraţi slab în roz violaceu (datorită urmelor de alaun de mangan).

Azotatul de fier (II) există sub forma hidraţilor $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ şi $Fe(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$. Primul cristalizează din soluţia apoasă de azotat de fier în intervalul de temperatură — 28° pînă la — 12°C.

Hexahidratul se separă din soluția apoasă, în intervalul de temperatură de la — 12° la + 60,5°, sub formă de cristale de culoare verde deschis.

Azotatul de fier (III) se cunoaște sub forma hidraților: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ și $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Produsul tehnic este un amestec din acești doi hidrați, raportul variind în funcție de temperatură și concentrația acidului azotic folosit pentru dizolvarea fierului sau a oxidului Fe_2O_3.

Carbonatul de fier (II), $FeCO_3$, se găsește în natură ca *sideroză, romboedrică, izomorfă cu calcita* și *magnezita*.

Prin tratarea soluțiilor apoase ale sărurilor de fer (II) cu carbonat alcalin, în absența aerului, se obține sub forma unui precipitat alb amorf, care prin șederea la aer pierde CO_2 și se oxidează, trecînd în oxid de fier hidratat, de culoare brună.

Carbonatul de fier se dizolvă puțin în apă care conține CO_2, rezultînd carbonatul acid $Fe(HCO_3)_2$; acesta se găsește în unele izvolare feruginoase însă în contact cu aerul se degajă bioxidul de carbon și se depune $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, rezultat prin oxidare.

17.1.1.4.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Fierul are proprietatea de a forma combinații complexe în toate stările de oxidare; în special stările inferioare (II^-, 0, ^+I) și cele superioare (IV, V, VI) sînt stabilizate prin coordinare.

Compuși cu fier în stări de oxidare inferioare se obțin în cazul *liganzilor π—acceptori*. Astfel în ionul carbonilat, $Fe(CO)_4^{2-}$ sau în compusul $Fe(CO)_2(NO)_2$ cu o structură tetraedrică, fierul are formal starea de oxidare II^-.

Starea de oxidare zero se întîlnește în compușii $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_3(Ph_3P)_2$, $Fe(PF_3)_5$, cu o structură de bipiramidă trigonală ca și în $Fe(CO)_5H^+$, $Fe(CO)_4P\ Ph_3H^+$, probabil octaedrică.

Fierul este formal în starea de oxidare I în compusul $[Fe^I(H_2O)_5NO]^{2+}$, care stă la baza reacției de recunoaștere a azotaților și azotiților (formarea inelului brun). La această concluzie s-a ajuns pe baza spectrului IR și a momentului magnetic (complex octaedric/d^7 cu spin înalt).

Majoritatea combinațiilor complexe ale fierului (II) cu configurația d^6 sînt octaedrice și de *spin maxim*, ca de exemplu: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, însă unele care conțin ionii $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CNR)_6]^{2+}$, $[Fe\ phen_3]^{2+}$, $[Fe\ phen_2\ (CN)_2]$ și $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ sînt cu spin minim (diamagnetice).

Ionul hexacianoferat (II) este o combinație complexă foarte stabilă, care există în foarte multe săruri cu diferiți cationi.

Cu o serie de difosfine se formează compușii $[FeCl_2\ (diphos)_2]$ *trans*.

Spre deosebire de Co(II) și Ni(II), fierul are o tendință mai redusă de a forma combinații complexe cu structură tetraedrică. Totuși se cunosc săruri cu cationi mari, care conțin ioni $[FeX_4]^{2-}$, precum și compușii FeL_2X_2 și $[FeL_4]^{2+}$ cu liganzi ca $(Me_2N)_3\ PO$ sau Ph_3PO.

O combinație complexă a Fe(II), cu importanță biochimică deosebită este hemoglobina, colorantul din sînge, a cărei moleculă este compusă dintr-o proteină, globina, de care sînt legate patru unități de hem. Acesta este un complex de protoporfirină care are nucleul porfinic de bază cu anumiți substituenți la periferia ciclului.

În hemoglobină acesta este legat prin cicluri imidazolice de molecule de histidină. Se admite că în complex este implicată numai o legătură Fe-histidină, astfel încît atomul de Fe(II) este coordinat octaedric, cu o poziție vacantă, care poate fi ocupată de O_2, CO PF_3 etc.

Există unele dovezi care pledează ca trei molecule de histidină să fie implicate, rezultînd o heptacoordinare a fierului și că atomul de fier s-ar găsi puțin în afara planului porfirinei. Există mai multe ipoteze în ce privește modul de legătură al oxigenului de hem, dar detaliile nu sînt bine cunoscute.

În starea de oxidare (III) fierul formează un mare număr de combinații complexe în majoritate cu o structură octaedrică.

Există și unele combinații cu structură tetraedrică, dintre care cele mai importante, sînt acelea care conțin ionul $[FeCl_4]^-$ (la formarea acestuia sînt folosite orbitalele sp^3 hibride ale atomului de fier; tetraedrul nu este deformat, deoarece configurația electronilor rămași este simetrică).

Dintre combinațiile complexe octaedrice, acelea cu liganzi care sînt coordinați prin oxigen, ca oxalat și β—dicetone, de exemplu: $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, Fe $(dice)_3$, sînt cu mult mai obișnuite, decît acelea cu amine. Afinitatea fierului (III) pentru acestea este foarte scăzută. În schimb liganzi ca 2,2′ dipiridil sau 1,10—fenantrolină, care conduce la cîmp de liganzi suficient de puternic pentru a cauza împerecherea spinilor, formează combinații complexe foarte stabile.

Importante sînt și combinațiile complexe cu halogenii și pseudohalogenii ca $[FeF_6]^{3-}$, $[FeCl_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_5X]^{4-}$, ($X = H_2O$, NO_2) etc. De la ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ se cunosc o serie de săruri, cea mai obișnuită fiind sarea de potasiu, precum și acidul $H_3[Fe(CN)_6]$.

Astăzi se consideră ca foarte probabil ca *albastrul de Prusia* și *albastrul lui Turnbull* să aibă aceeași formulă: M^IFe Fe $(CN)_6$, în care M^I = Na, K, Rb, structura lor fiind strîns înrudită cu acelea ale compușilor: Fe $Fe(CN)_6$, $K_2FeFe(CN)_6$, sau a altora asemănători ca de exemplu: $KCu^{II}Fe(CN)_6$ și $Cu_2^{II}Fe(CN)_6$.

În starea de oxidare IV se cunosc compuși $[Fe^{IV}(diars)_2X_2]X_2$ (X = Cl, Br), care se obțin prin oxidarea compușilor respectivi $[Fe^{III}(diars)_2X_2]X$ cu acid azotic 15 m. Aceștia au o structură octaedrică, puternic distorsionată tetragonal (*Paez* 1970).

17.1.2. COBALTUL

17.1.2.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Cele mai vechi mărturii despre folosirea mineralelor de cobalt pentru colorarea în albastru a topiturii de sticlă provin din Babilon și Egiptul antic. Astfel, o salbă găsită în nord-vestul Persiei, datînd cu 2250 ani î.e.n.conținea pe lîngă diferite pietre semiprețioase albastre și perle de sticlă colorate cu cobalt. O serie de bucăți de sticlă sau obiecte colorate în albastru, găsite cu

ocazia unor săpături în Egipt, conțin cobalt, ceea ce a dus la concluzia că egiptenii cunoșteau colorarea cu cobalt încă cu 1600 de ani î.e.n. Există de asemenea o serie de obiecte, care dovedesc că atît vechii greci, cît și romanii, cunoșteau colorarea sticlei cu compuși de cobalt.

În evul mediu se folosea numele de cobalt pentru minereurile de cupru, din care nu se putea obține metalul prin procedeele cunoscute pe atunci. Minierii superstițioși presupuneau că în aceste minereuri se află un *kobolt* (spiriduș rău). Mai tîrziu numele de cobalt s-a dat mineralelor care aveau proprietatea să coloreze în albastru topitura de sticlă. În anul 1735 chimistul suedez *Brandt* analizînd un astfel de mineral, a găsit că acesta conține un metal, care are proprietatea de a da un *smalț albastru*, și i-a dat numele de *cobalt*, după mineralul din care l-a obținut.

Cobaltul însoțește în mod constant nichelul în minereurile sale, însă în cantități cu mult mai mici.

Cobaltul este unul dintre elementele puțin răspîndite în scoarța pămîntului ($1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}\%$). Faptul că în meteoriți face parte dintre elementele cele mai răspîndite în faza metalică, s-a dedus că în nucleul pămîntului conținutul de cobalt este destul de mare (0,57%). În medie raportul Co : Ni este de 1 : 15.

Cobaltul s-a separat din magme în timpul diferențierii cristalizării. În minereurile lichid magmatice de Fe și Fe—Ti conținutul de cobalt este sam de același ordin de mărime ca în rocile eruptive bazice și ultrabazice, în timp ce aparent la separarea în topiturile de sulfuri și silicați, cobaltul poate trece cu mult mai mult în prima. Prin progresarea diferențierii de la fracțiunile bazice la cele acide, conținutul de cobalt scade atît în mineralele, cît și în rocile separate.

În rocile eruptive nu sînt cunoscute minerale de cobalt propriu-zise. Se găsește mai ales în silicații de Mg—Fe, *olivina, amfibol, piroxen și biotită*, pe lîngă aceasta în sulfuri ortomagmatice ca *pentlandit, pirotină* și *pirită*

Prin dezagregarea silicaților, nichelul și cobaltul se separă parțial, nichelul concentrîndu-se ca hidrosilicat în silicatul de magneziu al rocii primitive, în timp ce cobaltul este dus mai departe sub formă de oxid coloidal. Din acest motiv zăcămintele de cobalt cele mai importante din punct de vedere economic sînt zăcămintele hidrotermale.

Cobaltul se găsește în natură sub formă de sulfuri, arseniuri, sulfoarseniuri, oxid, carbonat, arseniat etc.

Dintre mineralele cele mai importante menționăm: *cobaltina* (Co, Fe) AsS, *smaltina* $CoAs_2$, *saffloritul* (Co, Fe) As_2, *skuterruditul* $CoAs_3$, *lineitul* Co_3S_4, *cobaltipirita* CoS_2, *cobalt pentlanditul* $(Co, Ni, Fe)_9S_8$.

17.1.2.2. **METODE DE OBȚINERE**

Extragerea metalului din minereuri se face prin diferite procedee *piro-* și *hidro-metalurgice*. Deoarce aceste minereuri conțin cobaltul numai în concentrație foarte mică și asociat cu alte metale, acestea trebuie mai întîi supuse unei concentrări prealabile, care depinde de felul minereului și de metalele însoțitoare (minereuri oxidice cu Co și Ni, minereuri oxidice de Co—Cu, mine-

reuri sulfuroase de Co—Cu—Fe, minereuri sulfuroase de Co—Cu, minereuri arsenifere și sulfoarsenifere de Ag—Cu—Co).

Astfel după mărunțire și măcinare, minereurile oxidice care conțin cobalt și nichel pot fi concentrate prin separație magnetică. Minereurile de tip smaltină-Skutterit cu compoziție $CoAs_2$—$CoAs_3$, sînt mai întîi prăjite, cînd o parte din arsen se volatilizează ca As_2O_3 (care este captat) iar restul formează arsenat de cobalt, care este magnetic, astfel că peste 90% din cobalt și nichel pot fi separate magnetic.

Minereurile oxidice de Co—Cu, după mărunțire și măcinare ($<$ 0,23 mm) se concentrează prin clasare hidromecanică și flotație, folosind diverși agenți colectori și spumanți.

O separație prin flotare selectivă, se face și în cazul minereurilor sulfuroase sau arsenioase care conțin argint; în cazul acestora din urmă, dacă sînt mai bogate în argint, atunci se face mai întîi o leșiere cu cianură de sodiu.

Prelucrarea concentratelor și a produselor intermediare comportă două procedee: *pirometalurgice și hidrometalurgice.*

Procedee pirometalurgice sînt trei în funcție de materia primă:

— *Minereurile oxidice și concentratele acestora* (ca și zgura bogată în cobalt, din convertizorul de cupru) sînt reduse în cuptor electric folosind calcar ca fondant și cărbune ca reducător. Se obțin astfel *două aliaje* și anume unul denumit *aliaj alb* cu 42% Co, 39% Fe, 15% Cu și 1,6—2,0 Si și altul *aliajul roșu,* cu 89% Cu și 4·5% Co (cu greutate specifică mai mare). Aliajul roșu este folosit la obținerea cuprului, cînd cobaltul din zgură poate ajunge pînă la 15% și servește ca materie primă pentru obținerea cobaltului.

Aliajul alb (bogat în cobalt) este turnat în bare sau granulat și apoi tratat cu H_2SO_4 de concentrație moderată, în vase prevăzute cu sistem de agitare, cînd fierul și cobaltul trec în soluție ca sulfați, iar cuprul rămîne neatacat, în starea fin divizată. După filtrare soluția conține aproximativ 50 g/l Co și 65 g/l Fe iar cuprul care eventual s-a dizovat, este precipitat cu fier și filtrat. Soluția astfel obținută este tratată pe două căi pentru îndepărtarea fierului.

Se adaugă clorat de sodiu și ceva H_2SO_4 și se încălzește la 60°, totodată trecînd un curent de aer pentru agitare, cînd se oxidează fierul: $6FeSO_4 + NaClO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + NaCl + 3H_2O$. Soluția curge apoi întrun vas de agitare cu lapte de var, cînd se separă imediat un sulfat bazic de fier și gips. După filtrare soluția, care conține cam 20 g/l Co(ca $CoSO_4$) cu 0,02 g Fe/1 și 0,01 g Cu/1 este tratată la 60° cu 80% din cantitatea calculată de Na_2CO_3 cînd precipită un carbonat bazic de cobalt (temperatura ajungînd pînă la 100° la sfîrșitul precipitării). Prin fierbere precipitatul este coagulat și apoi filtrat; precipitatul nespălat este uscat pînă cînd mai conține 10% H_2O și apoi este calcinat la 880°, în atmosferă slab reducătoare, cînd se obține CoO. Dacă însă calcinarea se face 720°, în curent de aer, se obține Co_3O_4. Acești produși conțin 88% oxid și 10% Na_2SO_4 și 1% CaO, de aceea, după măcinare în moară cu bile, sînt supuși unui proces de spălare pentru purificare.

În al doilea procedeu prin soluția, care conține cobaltul și fierul ca sulfați, este trecut un curent de aer pentru a oxida fierul și apoi acesta este

precipitat fracționat cu lapte de var, ca oxid hidratat care este filtrat prin filtre presă. Operația este repetată pentru a evita includerea.

— *Concentratele sulfuroase* sînt topite în cuptor cu flacără împreună cu zgură de convertizor de la o șarjă anterioară (care conține cobalt), oxid de calciu și cărbune, cînd se obține o mată de Cu—Co. Prin prelucrarea acesteia în convertizor de cupru, cobaltul trece în zgură (cu 5—10% Co, 40% Fe, 2—3% Cu și 20—25 % Si) care este apoi redusă cu cărbune, în cuptor electric, cînd se obține un *aliaj alb* cu 51—55% Co, 34—33% Fe, 12 · 7—10, 4% Cu și 0,5 SiO_2. Acesta este dezagregat cu H_2SO_4, iar din soluție, după cementarea cuprului cu fier, se separă fierul, ca în cazul concentratelor oxidice și se ajunge final la oxid de cobalt. Prin reducerea acestuia cu cărbune de lemn în cuptor electric sau cu aluminiu se obține cobalt metalic.

— *Concentratele sulfo-arsenioase* sînt mai întîi topite cu cocs și calcar, cînd cea mai mare parte din arsen se volatilizează ca As_2O_3 (care este captat) și rezultă un *șpais* (care conține arseniurile metalelor respective), *o mată* și *zgură*. Un șpais tipic conține aproximativ 20% Co, 12% Ni, 18% Fe, 23% As, 2% Cu, 1% Sb.

Șpaisul este măcinat și apoi suspus unei prăjiri. Prin extragere cu apă și H_2SO_4. cobaltul, nichelul, cuprul și fierul trec în soluție ca sulfați, iar arsenul ca arsenat de sodiu. Prin cementare cu fier se separă cuprul. Soluția este oxidată cu $NaClO_3$, iar prin adăugare de lapte de var, se aduce la un $pH = 3,5$, cînd precipită arsenat de fier, oxid de fier hidratat și sulfat de calciu. După filtrare soluția care conține numai cobalt și nichel, prin adăugare de NaOCl precipită întîi cobaltul, iar apoi un amestec de hidroxid de cobalt și nichel, care este dizolvat și precipitat selectiv.

Procedeele hidrometalurgice. Acestea pot fi aplicate fie *direct pe minereuri*, fie pe *concentrate*.

Dezagregarea se poate face prin leșiere cu acizi sau cu soluții apoase amoniacale.

În primul caz minereul sau concentratul este încălzit la 180° cu H_2SO_4 40% în autoclave căptușite cu material acido-rezistent la o presiune de 8—10 atm. În felul acesta se dizolvă aproape tot arsenul, cea mai mare parte din fier și celelalte metale cu excepția argintului. După cementarea cuprului cu fier, se oxidează fierul, iar prin neutralizare cu calcar, precipită silicea, o mare parte din fier (ca $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) și $CaSO_4$, care sînt filtrate. Din soluție se precipită cu calcar restul fierului, iar în filtrat se precipită cu Na_2CO_3 carbonatul de cobalt. Prin calcinare acesta trece în oxid, iar prin reducere cu cărbune la 1200° sau cu aluminiu se obține cobalt metalic.

În cazul al doilea, concentratele de Cu, Fe, Ni și Co sînt leșiate cu soluții amoniacale. La pH 3—4 precipită fierul; prin adăugarea unei soluții concentrate de $(NH_4)_2SO_4$, la $pH = 4 - 6,4$ se separă $[Ni(NH_3)_4]SO_4$, iar prin fierberea filtrului se depune CuS. Prin concentrarea soluției cristalizează $(NH_4)_2SO_4$, iar apoi $[Co(NH_3)_4]SO_4$. Prin dizolvarea acestuia în apă, care conține amoniac și reducerea cu hidrogen sub presiune precipită cobaltul.

Cobaltul metalic obținut din aliajul Co—Fe—Cu conține 98,4% Co, 0,04% Ni, 0,25% Fe, 0,08% Cu, 0,005% Pb, 0,01% Zn, 0,05% CaO, 0,01%As, 0,09% C, 0,02% S.

Rafinarea se poate face electrolitic, spaţiul catodic fiind separat de cel anodic printr-o diafragmă; în timp ce electrolitul anodic trebuie să conţină 3 g/l acid liber, cel catodic trebuie să fie neutru. La catod (oţel inoxidabil) se obţine metalul cu 99,76% Co, 0,005% Ni şi 0,10% Fe.

17.1.2.3. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE

În stare compactă cobaltul este un metal dur cenuşiu-argintiu, care există în două modificaţii cristaline şi anume: α—Co, cu o reţea aproape hexagonală — compactă (73,65%) cu 2 atomi în celula elementară, stabilă la temperatura obişnuită şi β—Co cu o reţea cubică cu feţe centrate, cu 4 atomi în celula elementară. Transformarea α—Co $\rightleftharpoons$ β—Co are loc prin încălzire; pentru temperatura de transformare datele din literatură sînt foarte diferite, probabil din cauza impurităţilor metalului. Ca valoarea cea mai bună (probe cu 99,9% Co) se consideră 417° ± 7°. Din acelaşi motiv diferă puţin şi valorile determinate pentru parametrii celor două reţele.

În literatură se mai menţionează o modificaţie metastabilă, tot cubică cu feţe centrate (însă cu parametrul *a* ceva mai mare), care ar fi prezentă în pilitura de cobalt, calcinată mai mult timp la temperaturi între 600° şi 840° (Owen şi Jones, 1954). Se pare însă că existenţa acesteia n-a mai fost confirmată.

Duritatea Brinell, pentru probe de pulbere de cobalt sinterizate la 1000°—1300° (sub o presiune de 2000—10 000 atm) are valoarea Hb = = 260 kg/mm².

Ca şi fierul, cobaltul este feromagnetic, pînă la punctul Curie (Θf=1150°).

În timp ce cobaltul compact este stabil faţă de oxigen pînă la 200° (la temperatură obişnuită se acoperă cu un film foarte fin de oxid protector), pulberea de cobalt, obţinută în mod special este piroforică chiar la temperatură obişnuită; însă numai modificaţia hexagonală, stabilă pînă la ~ 400° este piroforică, nu şi modificaţia cubică.

Rondelele de cobalt sînt relativ stabile la aer, la temperatura obişnuită, însă mai puţin rezistente decît cele de nichel. La cald se oxidează, viteza de oxidare fiind o funcţie exponenţială de timp. Produsul primar de oxidare este CoO, care reacţionează mai departe la Co_3O_4 şi care este stabil pînă la 750°; deasupra temperaturii de 850° este stabil CoO, iar între aceste temperaturi există ambii oxizi în raport variabil.

Cobaltul este corodat mai puţin decît nichelul de apa de mare. La temperatura ridicată, vaporii de apă îl transformă în CoO. Hidrogenul se dizolvă destul de bine în cobaltul metalic; cantitatea absorbită între 600° şi 1200° este proporţională cu rădăcina pătrată a presiunii hidrogenului.

Fluorul, clorul şi bromul atacă cobaltul numai la cald formînd halogenurile respective (în cazul fluorului rezultă CoF_3).

La cald se combină cu sulf, seleniu, telur, fosfor, antimoniu.

În timp ce hidroxizii de sodiu şi potasiu nu au nici o acţiune, este atacat puternic de soluţiile apoase de amoniac.

Corespunzător potențialului său normal cobaltul este ceva mai ușor atacat de acizii minerali. Soluțiile de acid clorhidric diluat nu-l atacă decît foarte puțin, chiar la încălzire pe baie de apă. Acidul azotic diluat îl atacă încet, în schimb cel concentrat reacționează energic chiar la temperatura obișnuită. Acidul sulfuric concentrat oxidează cobaltul cu degajare de bioxid de sulf.

Cobaltul are proprietatea de a forma aliaje cu o serie de metale (Be, Zn, Ti, Zr, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn); o deosebită importanță o prezintă aliajele dure Co—Cr—W—C sau aliajele antiacide Co—Si—Cr—Mn sau Ni—Fe—Co—Mn.

Importanța fiziologică în cazul organismului uman nu este bine dovedită decît influența favorabilă a vitaminei B_{12} în cazul anemiei pernicioase. În schimb se menționează contractarea unor boli de piele a lucrătorilor, care se ocupă cu spălarea sau prăjirea minereurilor de cobalt, în special cele arsenioase.

Sărurile de cobalt sînt însă mai puțin toxice decît multe alte săruri ale metalelor grele, de exemplu ale nichelului.

17.1.2.4. **ÎNTREBUINȚĂRI**

Cobaltul metalic pur are foarte puține întrebuințări (anticatod pentru tuburi de raze *X*, electrozi în tuburi electronice, în termoelemente, acoperirea electrolitică a unor piese metalice).

Cantitatea cea mare de cobalt este folosită pentru obținerea diferitelor aliaje, ca de exemplu oțeluri de tăiere rapidă pentru diferitele materiale, dar mai ales aliaje dure turnate, de tipul steliților (40—50% Co, 13—15% Cr, 5—25% W și 1,5—3% C) datorită prezenței carburilor de crom și wolfram și aliaje Co—W întrebuințate la confecționarea sculelor așchietoare.

De o deosebită importanță sînt aliajele metalo-ceramice, obținute prin sinterizare, care constau din carburi ale metalelor greu fuzibile (W, Ti, Mo, Ta, V, Nb), cimentate cu cobalt (3—15%) pentru a căpăta rezistența dorită. Acestea au proprietăți așchietoare deosebite și rezistență la uzură, ceea ce permite prelucrarea oricăror tipuri de oțeluri.

În al doilea rînd, în ce privește întrebuințările, urmează aliajele cu proprietăți magnetice superioare, folosite la fabricarea magneților permanenți (Fe—Co—Al și Ni— respectiv V, ca și aliajele Co—Cu—Ni).

Cobaltul intră în compoziția unor catalizatori pentru hidrogenarea și desulfurarea uleiurilor.

Oxidul de cobalt și unii compuși *(Albastrul lui Thénard,—Cobalt Ultramarin* — și alții) sînt folosiți pentru colorare în industria sticlei, a emailurilor și porțelanurilor. Oxidul Co_3O_4, ca adaos la email, mărește aderența acestuia pe oțel.

^{60}Co este folosit ca sursă de radiații γ pentru tratarea tumorilor canceroase, precum și în industria textilă pentru a controla concentrația flotei de substanțe colorate și pentru a conduce și supraveghea automat procesul continuu de colorare.

17.1.2.5. COMBINAȚIILE COBALTULUI

Cobaltul formează compuși în stările de oxidare I—, O, I, II, III și IV, însă atît în stările inferioare cît și în starea de oxidare IV, numărul acestora este foarte mic și în special sub formă de combinații complexe. Dacă în sărurile simple cobaltul se află în special în starea de oxidare II, combinațiile complexe, cele mai numeroase și mai stabile le formează Co(III).

În ce privește chimia în soluție apoasă, cobaltul are două stări de oxidare importante și anume II și III

17.1.2.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Determinările efectuate în sistemul $Co-H_2$, au arătat că procesul de adsorbție predomină în cazul cobaltului fin divizat și la temperaturi joase, (— 78,5° pînă la 0°) în schimb dacă metalul este în stare compactă și temperatura este mai ridicată, atunci are loc aproape exclusiv o absorbție.

Dizolvarea hidrogenului în cobalt este total reversibilă, cobaltul făcînd parte dintre metalele cu o capacitate mică de dizolvare a hidrogenului (Fe, Ni, Cu, Ag). La temperatură constantă solubilitatea hidrogenului în cobalt este proporțională cu rădăcina pătrată a presiunii hidrogenului.

Rețeaua cristalină a cobaltului rămîne neschimbată în urma dizolvării hidrogenului.

În cazul adsorbției hidrogenului de către cobalt trebuie făcută o deosebire între adsorbția fizică și activată; prima se realizează prin forțe *Van der Waals* și se pare că predomină sub 60°, în timp ce adsorbția activată, la presiunea atmosferică, începe la aproximativ 60° și atinge valoarea maximă la aproximativ 200° (probele fiind făcute pe cobalt obținut prin reducerea cu hidrogen **la** aproximativ 300° a oxidului precipitat).

În literatură se menționează existența unor hidruri: CoH_2 preparată în mod indirect (din $CoCl_2$, bromură de fenil-magneziu și hidrogen) și CoH, prin disocierea celei anterioare. Lucrările mai noi însă infirmă existența acestor compuși.

17.1.2.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Cobaltul formează cu oxigenul doi compuși: CoO și Co_3O_4. Existența unui oxid de forma Co_2O_3 este infirmată de cercetările mai noi.

Prin încălzirea pulberii de cobalt în aer se formează ca produși de oxidare stabili, sub 750°, Co_3O_4, iar deasupra temperaturii de 850° CoO. Între aceste temperaturi există cristale mixte ale ambilor oxizi.

Monoxidul de cobalt (II)CoO, se obține prin încălzirea metalului în aer sau oxigen la temperatură ridicată, prin încălzirea în aer la 960° a oxidului Co_3O_4 ($Co_3O_4 \longrightarrow 3CoO + 1/2\ O_2$), prin descompunerea hidroxidului în vid sau curent de azot la 200°, prin calcinarea carbonatului în vid la $t > 900°$, sub forma unei substanțe verzi-măslinii.

Prin calcinarea azotatului de cobalt în curent de argon se obține CoO în stare pură.

Cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate (tip NaCl) și este antiferomagnetic *(punctul Néel* este 271°*)* la temperatura obișnuită. Între 5° și 11° cristalizează într-o rețea tetragonală și este paramagnetic.

Prin încălzire în curent de hidrogen, la 800°, este redus la cobalt metalic, iar prin încălzire la 400°—500°, în atmosferă de oxigen, trece în Co_3O_4.

Monoxidul de cobalt reacționează la cald cu Al_2O_3, Cr_2O_3 și Fe_2O_3 cu formare de spineli.

Oxidul Co_3O_4 se obține prin încălzirea cobaltului în aer sub 750°, sau a monoxidului în atmosferă de oxigen la 400°—500°. Mai rezultă prin încălzirea hidroxidului sau a sărurilor de cobalt (II) în anumite condiții. Acest oxid este de culoare neagră și are o rețea de tip spinel, ionii de Co^{II} se află în interstițiile tetraedrice, iar ionii Co^{III} diamagnetici în interstițiile octaedrice.

Prin încălzire la aer se descompune parțial peste 750° și total peste 900°, cu formare de CoO.

Încălzit la 350° în curent de hidrogen trece în cobalt metalic piroforic.

Co_3O_4 are proprietatea de adsorbi oxigenul în formă activă

Hidroxizi și acvooxizi de cobalt. Se cunosc hidroxidul $Co(OH)_2$ și compusul CoO(OH) care există sub diferite forme.

Hidroxidul de cobalt (II) $Co(OH)_2$ se obține prin precipitarea soluțiilor apoase ale sărurilor de cobalt cu hidroxizi alcalini sub forma unui compus albastru (α) sau roz (β), în funcție de condiții, însă numai acesta din urmă reprezintă forma stabilă. Transformarea, observată roentgenografic, începe la temperatura obișnuită, imediat după precipitare și se termină după cîteva ore. La 0° este împiedicată, încît după introducerea în alcool poate fi izolat.

Modificația $\alpha-Co(OH)_2$ are o rețea stratificată, straturile fiind aranjate paralel însă distanța nu este constantă. După fiecare 4 straturi în care ionii Co^{2+} sînt legați heteropolar, urmează un strat intermediar format din $Co(OH)_2$ neordonat legat homeopolar. Feitknecht (1939) propune pentru aranjarea din rețea formula

$$[\ 4\ Co(OH)_2 \rightleftharpoons Co(OH)_2\]$$

Modificația $\beta-Co(OH)_2$ cristalizează în rețeaua tip CdI_2(I) Ionii Co^{2+} sînt aranjați hexagonal într-un plan, iar între planuri se află ionii OH^- respectivi.

Prin încălzire în aer la 110° hidroxidul cedează apă și are loc parțial o oxidare trecînd în CoO(OH), la 250—750° în Co_3O_4, iar între 750° și 850° în $Co_3O_4 + CoO$.

Prin trecerea unui curent de oxigen prin soluția apoasă a unei săruri de cobalt, înainte de precipitare cu soluția de hidroxid de sodiu și în timpul precipitării, se formează CoO(OH) brun, după cum rezultă din debyeogramele respective.

După Feitknecht (1941) produsul verde, care se formează intermediar la oxidarea cu oxigen a modificației albastre $\alpha-Co(OH)_2$ în soluția alcalină mumă, ar avea în rețea o aranjare corespunzător formulei

$$[4Co(OH)_2 \rightleftarrows CoO(OH)]$$

adică după patru straturi ordonate de $Co(OH)_2$ urmează un strat dezordonat de CoO(OH) amorf, care se formează prin oxidarea stratului dezordonat, intermediar al modificației $\alpha-Co(OH)_2$. Combinația este instabilă și prin ședere în apă se descompune în $\beta-Co(OH)_2$ roz și CoO(OH) brun. În stare uscată poate fi însă păstrat mai mult timp.

Oxohidroxidul de Co (III), CoO(OH) are un conținut de apă care depinde de metoda de preparare și de gradul de îmbătrînire, de aceea în literatura originală se mai folosește și formularea $Co_2O_3 \cdot aq$.

Acest compus se obține pe mai multe căi:

— din $Co(OH)_2$ prin oxidare cu aer sau oxigen;

— din soluții care conțin ioni Co^{2+} prin precipitare cu NaOH în prezență de aer sau oxigen;

— din soluții ce conțin ioni Co^{2+} prin precipitare, în prezență de oxidanți (H_2O_2, NaOCl, NaOBr sau NaOH + brom, KOH + iod, $K_2S_2O_8$);

— prin hidroliza la cald, în mediu alcalin, a combinațiilor complexe cu Co(III);

Acest compus are o rețea hexagonală stratificată.

Prin reducere cu hidrogen la 400° se obține cobalt metalic pirofor.

17.1.2.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compuși cu sulf. Acești compuși au fost obținuți prin încălzirea amestecului de cobalt pur (proaspăt redus la 800° în curent de hidrogen) și sulf cristalizat, în raportul respectiv, în tub de cuarț, în vid, produsul de reacție fiind supus unei recoaceri ulterioare.

Existența și stabilitatea diferitelor faze au fost stabilite pe baza studiilor termice, microscopice și roentgenografice.

Disulfura de cobalt, CoS_2, se găsește în natură ca mineral, cattierit și are o structură de tip pirită. Valoarea momentului magnetic corespunde aproximativ la un electron impar, ceea ce indică o configurație spin jos $dt_{2g}^6e_g^1$ pentru ionul Co^{2+}. Este un conductor de tip *n*. La aproximativ $-153°$ devine paramagnetică. O serie de date noi s-au adus pentru sulfurile inferioare pe baza unor cercetări destul de recente.

Astfel faza Co_3S_4, care există în natură sub forma mineralului linneit, are o structură de tip spinel; prezintă o comportare metalică cu un paramagnetism independent de temperatură. La presiuni înalte se formează o altă modificație. La aproximativ 647° se descompune în CoS_2 și $Co_{1-x}S$.

Faza nestoichiometrică $Co_{1-x}S$ este stabilă deasupra temperaturii de 467°, în domeniul $0,05 \leqslant x \leqslant 0,14$ la 597° și $0,01 \leqslant x \leqslant 0,09$ la 647°. Este metalică cu un paramagnetism independent de temperatură. Faza $Co_{1-x}S$ bogată în metal are o structură tip NiAs, iar pentru faza $Co_{1-x}S$ bogată în sulf s-a semnalat o suprastructură de tip NiAs.

Se mai cunosc compușii Co_9S_8 cubic, izomorf cu pentlanditul $(Ni, Fe)_9S_8$ și care la 827° se descompune în $Co_{1-x}S$, precum și faza $Co_{4-x}S_3$ (la 847° $0{,}01 \leqslant x \leqslant 0{,}26$), stabilă între 875° și 935°.

Compuși cu seleniu. *Diseleniura*, $CoSe_2$, se găsește în natură ca minerale: trogtalit și hastit. Se prepară prin topirea amestecului de pulbere de cobalt și seleniu (în raport stoichiometric) în tub de cuarț, în vid și recoacere ulterioară tot în vid. Are o rețea cubică cu fețe centrate de tip pirită și este un conductor metalic de tip *n*.

În timp ce mineralul *bornhardtit*, cu compoziția Co_3Se_4, are o structură de tip spinel, produșii sintetici ai acestei faze (de la $Co_{0,73}$ Se — $Co_{0,85}$ Se la 577°) au o structură de tip Cr_3S_4.

Se mai cunosc fazele Co_7Se_8 cu o suprastructură de tip NiAs, apoi $Co_{1-x}Se$ $(0{,}1 \geqslant x \geqslant 0{,}02)$ cu o structură de tip NiAs și Co_9Se_8, izostructurală cu Co_9S_8, stabilă numai la temperatură joasă.

Compuși cu telur. În sistemul Co—Te se cunosc două faze și anume faza nestoichiometrică $Co_{1,2}Te_2$—$Co_{1,7}Te_2$ și ditelurura $CoTe_2$. Se obțin prin încălzirea pînă la topire în tub de cuarț și calcinare ulterioară la temperatură ridicată a amestecurilor celor două elemente, în stare de pulbere.

Faza nestoichiometrică cu un domeniu larg $Co_{1,2}Te_2$—$Co_{1,7}Te_2$ are o structură de tip $Cd(OH)_2$—NiAs. Are o comportare metalică cu un paramagnetism independent de temperatură.

Ditelurura $CoTe_2$ are o rețea rombică de tip marcasită, al cărui domeniu se extinde de la $CoTe_2$ la $CoTe_{2,3}$. La presiuni mari poate fi obținută și cu o structură de tip pirită. Ambele modificații sînt metalice cu un slab paramagnetism.

17.1.2.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL ȘI ANTIMONIUL

Compuși cu azot. La temperaturi între 700° și 1200° și la presiunea de $\sim$ 1 atm. azotul este practic insolubil în cobalt metalic. Acest metal nu se combină direct cu azotul, iar compușii CoN, Co_2N Co_3N și Co_4N, au fost obținuți cu totul pe alte căi.

Azotura Co_2N a fost obținută prin trecerea unui curent de amoniac peste cobalt metalic fin divizat (obținut prin reducerea oxidului Co_3O_4 cu hidrogen la 350°), încălzit la 380°. Este o substanță cristalină cenușie-neagră, care prin încălzire se descompune trecînd în Co_3N.

Se mai menționează un compus Co_2N, amorf, care se formează prin încălzirea la 150°—188° a compusului $Co(NH_2)_2$ în amoniac lichid, sub presiune. Este o pulbere neagră, piroforă, diferită de compusul descris anterior.

Azotura Co_3N a fost preparată prin descompunerea termică a compusului Co_2N la 276°. Se presupune că este un compus interstițial cu o structură hexagonală compactă a atomilor de cobalt.

Este o substanță cenușie neagră, care este atacată încet la rece de acizi minerali diluați. Acizii clorhidric și azotic concentrați o atacă foarte repede. La cald este atacată și de acizi diluați.

Azotura CoN a fost obținută prin descompunerea termică a compusului $Co(NH_2)_3$ între 40° și 50°, sau prin încălzirea la 94° sub presiune, în amoniac

lichid. Este o pulbere neagră, amorfă, piroforă, cu compoziţia $CoN_{0,95}$. Se presupune că este un polimer. Apa şi hidroxidul de potasiu o hidrolizează uşor, trecînd în $Co_2O_3 \cdot aq$ şi NH_3 şi de aceea este considerată ca un produs de substituţie a amoniacului.

Compuşi cu fosfor. După cum rezultă din studiile termoanalitice şi roentgenografice, cu privire la sistemul Co—P, există numai următoarele trei faze: Co_2P, CoP şi CoP_3. Formarea unei soluţii solide de fosfor în cobalt are loc numai într-o măsură neînsemnată, deoarce prin creşterea conţinutului de fosfor nu s-au putut stabili schimbări ale parametrilor reţelei.

Faza Co_2P rezultă prin descompunerea termică a compusului CoP. Se prepară prin încălzirea unui amestec de pulbere de cobalt şi fosfor roşu, în raportul corespunzător, în tub de cuarţ, închis. Se mai poate obţine în stare pură prin electroliza unei topituri de $NaPO_3$ la 800° (6 V şi 20 A°) la anodul din cobalt. Produsul este spălat cu acid clorhidric, apă, alcool şi uscat pe H_2SO_4.

Cristalizează într-o reţea rombică, pseudohexagonală (tip $PbCl_2$); atomii de cobalt formează o structură hexagonală compactă puţin deformată, în care se află intercalaţi atomii de fosfor. (Pentru un produs cu 22% P — în greutate — $a = 6{,}682$, $b = 5{,}751$, $c = 5{,}535$ Å). Distanţele cele mai scurte au valorile Co $\longleftrightarrow$ Co = 2,57, Co $\longleftrightarrow$ P = 2,17 Å.

Faza CoP rezultă din Co_2P şi fosfor alb sau roşu. Se prepară prin încălzirea la 610° a unui amestec de fosfor roşu şi cobalt (în raportul molar 1 : 1), în tub de cuarţ. Are o reţea rombică de tip MnP.

Faza CoP_3 se obţine direct din elemente la 450°—720°. Prin încălzire la 1037° trece în $CoP_{1,03}$.

Compuşi cu arsen. În stare topită cobaltul şi arsenul sînt complet miscibile în domeniul de concentraţie de la 0 la aproximativ 50% atomice As. Solubilitatea maximă a arsenului în cobalt (faza α) este de aproximativ 7% (în greutate) şi scade odată cu temperatura la cel puţin 5%.

După datele prezente ar exista următoarele faze intermediare în sistemul Co—As : Co_3As, Co_5As_2, Co_2As, Co_3As_2, CoAs, Co_2As_3, $CoAs_2$ şi $CoAs_3$. Prin analiză termică şi cercetări micrografice s-au găsit, în domeniul de concentraţie 0—50% atomice As, numai patru faze: Co_5As_2, Co_2As, Co_3As_2 şi CoAs. Dintre aceste patru faze numai CoAs se poate obţine prin cristalizare din topitură, la 1180°, celelalte trei faze formîndu-se prin reacţii peritectice (Co_3As_2 din CoAs şi topitură la 1014°, Co_2As din Co_3As_2 şi topitură la 958°, iar Co_5As_2 din Co_2As şi topitură la 923°).

Prin sinteză directă, prin acţiunea vaporilor de arsen asupra cobaltului, ca şi prin încălzirea skutteruditului sintetic ($CoAs_3$) s-au găsit celelalte faze.

Prepararea aliajelor de Co—As. Acelea cu un conţinut de arsen ≤ 50% atomice (56% în greutate) au fost obţinute prin încălzirea amestecurilor respective de pulbere de cobalt şi arsen (în creuzet de porţelan sau grafit) într-un tub de cuarţ, închis, aşezat vertical, mai întîi în atmosferă de hidrogen, care apoi este îndepărtat cu vapori de arsen.

Fazele cu conţinut de arsen mai mare decît 50% atomice se prepară prin acelaşi procedeu, însă creuzetele cu amestecurile respective sînt încălzite în recipiente de oţel rezistente la presiune (*Kočnev*, 1950).

Fazele Co—As mai pot fi preparate prin acțiunea vaporilor de arsen asupra pulberii de cobalt la diferite temperaturi, menținute constant de fiecare dată, sau prin eliminarea arsenului din $CoAs_3$, încălzită la diferite temperaturi.

Faza Co_3As nu a putut fi găsită la stabilirea diagramei de stare a sistemului prin analiză termică și metalografică. S-ar obține din $CoAs_3$ prin încălzire între 550° și 600°. Are o simetrie hexagonală sau trigonală ($a = 5{,}31$, $c = 5{,}66$ Å, $c/a = 1{,}005$).

Faza Co_5As_2 s-ar forma printr-o reacție peritectică la 923°, însă existența nu este complet sigură. În caz că există, este stabilă numai la temperaturi ridicate, iar la temperaturi sub 800°, trebuie să se descompună în Co_2As și o soluție solidă de arsen în cobalt. Însă determinările roentgenogafice pe aliaje de Co—As, cu 22,35% As (în greutate) la temperaturi pînă la 800°, ca și pe aceleași aliaje la temperatura obișnuită, după tratamente termice au indicat întotdeauna numai prezența compusului Co_2As și a unei soluții solide.

Această fază nu s-a putut obține nici prin acțiunea vaporilor de arsen asupra cobaltului și nici prin îndepărtarea arsenului din $CoAs_3$ la cald; însă a fost preparată de Kočnev prin metoda indicată mai sus.

Acest compus ar exista în două modificații, cu un punct de transformare la 828°.

Faza Co_2As, cu un domeniu de omogenitate de la 59—68% Co (în greutate), între 800° și 1000°, se prepară prin încălzirea la 500°—550° a amestecului pulverizat de cobalt și arsen (în raportul respectiv, în tub Pyrex închis, în vid sau prin încălzirea compusului $CoAs_3$ la 800°—1000°. Există în două modificații alotrope: α—Co_2As, stabilă la temperatura obișnuită, care la 400°—500° trece în β—Co_2As.

Simetria exactă a modificației α nu se cunoaște, probabil este pseudohexagonală. Modificația β cristalizează hexagonal și are o simetrie ditrigonalbipiramidală.

Faza Co_3As_2 se formează peritectic la 958°; limita inferioară de temperatură pentru existența acestei faze se află între 920° și 940°. Prin încălzirea pulberii de cobalt și arsen, în raportul corespunzător la 500°—550°, în tub Pyrex închis, în vid, și apoi la 940°, compușii Co_2As și CoAs, rezultați mai înainte, reacționează între ei și dau Co_3As_2.

Faza CoAs, rezultă prin răcirea la 1180° a unei topituri de Co—As, cu compoziția respectivă. Se prepară prin încălzirea componenților (în raport 1 : 1) în tub de cuarț sau de sticlă Pyrex, topit în vid la 700° sau 500°—550°, prin topirea componenților în curent de hidrogen, prin acțiunea vaporilor de arsen asupra cobaltului sau prin eliminarea arsenului din $CoAs_3$ la încălzire între 500° și 1000°.

Există în două modificații alotrope: α—CoAs stabilă la temperaturi joase, cu o simetrie rombică — bipiramidală (structură tip MnP) care trece între 944° și 960° în β — CoAs (stabilă numai deasupra temperaturii de 944°) cu o simetrie bihexagonal bipiramidală (structură tip NiAs).

Faza Co_2As_3 există la temperaturi între 348° și 420° în domeniul concentrațiilor de 63—69,82% As (în greutate) corespunzător compoziției între. $Co_2As_{2,68}$ și $Co_2As_{3,61}$, după cum rezultă din determinările roengenografice.

Se prepară prin metodele generale descrise la pag. 1130. Cristalizează hexagonal sau trigonal ($a = 6{,}16$, $c = 15{,}40$ Å, $c/a = 2{,}50$).

Faza $CoAs_2$ cristalizează, probabil, monoclin ($a = 5{,}047$, $b = 5{,}872$, $c = 3{,}127$ Å, $\beta = 90°51'$).

Faza $CoAs_3$ se găsește în natură ca skutterit. Din determinările roentgenografice rezultă că domeniul de omogenitate se extinde de la compoziția teoretică $CoAs_3$ pînă la compoziția $CoAs_{2.5}$. Cristalizează cubic și prezintă simetrie disdodecaedrică (a = 8,204 Å la 25°).

Compuși cu antimoniu. În acest sistem se cunosc trei faze: CoSb, $CoSb_2$ și $CoSb_3$ În general se obțin prin topirea cobaltului și antimoniului, în raportul respectiv, în tub de cuarț în absența aerului, urmată de o răcire bruscă în apă, prin turnarea cobaltului topit la 1600° peste antimoniu topit, sau prin topirea componenților, în fiole de cuarț, în atmosferă de argon.

Faza CoSb, după cum rezultă din studiile roentgenografice și micrografice, ca și din măsurătorile de densitate și conductivitate electrică, nu există un compus cu compoziția stoichiometrică CoSb (cu 67,54% în greutate). Pentru a exista acest compus include în interstiții cantități mici de cobalt, repartizate statistic care formează din CoSb o soluție solidă, cu domeniul de omogenitate de 61,25 pînă la 67,1% Sb (în greutate). Această fază cristalizează hexagonal și are o simetrie dihexagonal bipiramidală. Celula elementară conține pe lîngă cele două unități CoSb și un exces de 0,4—6,4% atomice de cobalt, repartizate statistic. Cea mai mică distanță interatomică Co↔Sb = = 2,587 Å. ($a = 3{,}880$, $c = 5{,}185$ Å $c/a = 1{,}336$).

Faza $CoSb_2$, cu compoziție stoichiometrică nu există. Din determinările roentgenografice rezultă existența unei faze intermediare cu compoziția $CoSb_{1,8-1,9}$, cu un domeniu de omogenitate între 78,81 și 79,69% Sb (în greutate). Prin încălzirea amestecurilor de cobalt și antimoniu, în raportul respectiv, în tub de cuarț închis, în vid, se obțin monocristale. Această fază cristalizează rombic și are structură tip marcasită ($a = 5{,}596$, $b = 6{,}373$, $c = 3{,}370$ Å).

După *Rundquist* (1953) faza $CoSb_{1,8-1,9}$ ar trebui să fie alcătuită dintr-o soluție solidă, din care s-a format, deoarece în rețeaua cristalină atomii de antimoniu au fost înlocuiți în măsură foarte mică prin atomi de cobalt.

Fiecare atom de antimoniu este înconjurat aproape octaedric de doi atomi de Sb la distanța de 2,535 Å și de alți patru la distanța de 2,615 Å. Distanța interatomică cea mai mică Co↔Sb = 2,55 Å, aproape egală cu suma razelor atomice în cazul unei legături homeopolare, luînd ca bază numărul de coordinație 6 pentru cobalt și 4 pentru antimoniu ($r_{Co} = 1{,}22$ Å, $r_{Sb} = 1{,}36$ Å). Această fază prezintă un slab paramagnetism, independent de temperatură, între — 183° și + 450°. Din comparația între distanțele interatomice deduse din tipul de rețea și acelea calculate pentru ambele tipuri de legătură (ionică și covalentă) din momentele magnetice s-a dedus că ipoteza unei legături covalente în faza $CoSb_2$ corespunde cel mai bine cu rezultatul experimental.

Faza $CoSb_3$ cristalizează cubic și are o structură tip skutterit ($CoAs_3$), $a = 9{,}036$ Å.

În domeniul de temperatură de la — 183° pînă la + 450° prezintă un slab paramagnetism, independent de temperatură. Ipoteza unei legături covalente corespune cel mai bine cu datele experimentale.

17.1.2.5.5. COMPUŞI CU CARBONUL ŞI SILICIUL

Carburi. În sistemul Co—C diagrama de echilibru, în domeniul de concentraţie de la 0 pînă la aproximativ 3,5%C (în greutate) şi la temperaturi pînă la 1500°, se constată existenţa unei soluţii solide Co—C cu aproximativ 1% C (în greutate) şi un eutectic format din soluţia solidă şi grafit.

Se cunosc însă şi carburile Co_3C şi Co_2C, care se obţin pe altă cale.

În vederea carburării se foloseşte cobalt fin divizat, care se obţine prin reducerea cu hidrogen (bine purificat şi uscat) la cald a oxidului Co_3O_4 sau a monoxidului CoO fin divizat (preparat după o metodă specială, folosind ca mediu de dispersie $CaCO_3$ sau ThO_2).

Carbura Co_3C se obţine prin trecerea unui curent de gaz de iluminat peste beţişoare de cobalt (obţinute prin presare şi forjare) la 550°, cînd monoxidul de carbon din gazul de iluminat reacţionează cu cobaltul şi are loc astfel carburarea. Se mai formează Co_3C prin trecerea unui curent de hidrogen, încărcat cu vapori de benzen, peste beţişoare de cobalt, la temperaturi între 500° şi 800°. Această carbură cristalizează rombic într-o reţea tip Fe_3C (cementită).

Carbura Co_2C se formează la carburarea cobaltului fin divizat cu oxid de carbon. În acest scop se trece un curent de oxid de carbon (cu un debit de 1 l/oră) peste cobalt fin divizat (folosind ca mediu de dispersie $CaCO_3$ sau ThO_2) la temperatură de 210—230° (timp de 5—8 zile). Această carbură are o structură hexagonală compactă, rombic deformată ($a = 2,8969$, $b = 4,4465$, $c = 4,3707$ Å).

Prin încălzire în curent de hidrogen, azot sau oxid de carbon la diferite temperaturi are loc decarburarea, rezultînd modificaţia hexagonală, sau în cazul oxidului de carbon, un amestec al celor două modificaţii.

Siliciuri. Pe baza cercetărilor termoanalitice, microscopice şi roentgenografice se consideră că în sistemul Co—Si există numai următoarele faze: Co_3Si, Co_2Si, CoSi şi $CoSi_2$.

Faza Co_3Si s-ar forma peritectic la 1210°—1212°. Lucrările mai noi însă nici nu mai menţionează această fază, ci numai pe celelalte trei.

Aceste siliciuri se prepară, în general, prin topirea în creuzet de magnezită a componenţilor, în stare de pulbere, (în raportul corespunzător) în cuptor de înaltă frecvenţă, în atmosferă de hidrogen sau de gaz inert (He, Ar).

Faza Co_2Si cristalizează rombic, într-o structură tip Ni_2In deformată şi izomorfă cu Ni_2Si, avînd parametrii $a = 4,918$, $b = 7,109$, $c = 3,738$ Å.

Faza CoSi cristalizează cubic cu o structură de tip FeSi ($a = 4,447$ Å $\pm 0,002$).

Faza $CoSi_2$ cristalizează cubic cu o structură tip CaF_2 ($a = 5,36 \pm 0,001$ Å). Distanţa interatomică Co $\longleftrightarrow$ Si este 2,32 Å în bună concordanţă cu valoarea 2,33 Å dedusă din calcule pe baza teoriei legăturii metalice a lui Pauling. Această siliciură prezintă un paramagnetism slab, independent de temperatură şi supraconductivitate la 1,22°K.

17.1.2.5.6. COMPUȘI CU BORUL

Se cunosc trei faze: Co_3B, Co_2B și CoB, deși în studiile termoanalitice și micrografice nu a fost observată faza Co_3B în domeniul de concentrație respectiv al diagramei de stare.

Metoda generală de preparare constă în topirea, în creuzet de magnezită, în vid, (sau în atmosferă de argon), în cuptor, a unui amestec intim de pulbere de cobalt și bor amorf pastilat prin presiune. Aliaje bogate în bor cu un conținut maxim de aproximativ 20% (în greutate) au putut fi obținute prin topirea repetată și adăugare de bor.

S-au mai preparat de asemenea prin sinterizarea amestecului intim a 900°—1000° în tub de cuarț, închis, în vid, ca și prin reducerea trioxidului de bor cu hidrură de litiu, la 800°—900°, în vid, și îndepărtarea ulterioară a oxidului Li_2O prin spălare cu apă.

Faza Co_3B cristalizează rombic, cu o structură tip Fe_3C și este izomorfă cu Ni_3B·(a = 4,408, b = 5,221, c = 6,631 Å). Este feromagnetică (punctul Curie la 474°).

Faza Co_2B a mai fost obținută și din săruri de cobalt și $NaBH_4$ sau prin electroliza unei topituri de KF și KBF_4 în care se dizolvă oxid de cobalt (CoO).

Această borură cristalizează tetragonal cu o structură tip $CuAl_2$ și este izomorfă cu Fe_2B și Ni_2B (a = 5,016, c = 4,220 Å, c/a = 0,842).

Faza CoB cristalizează rombic, cu o structură tip FeB (lanțuri izolate în zig-zag, a = 3,956, b = 5,2536, c = 3,043 .Å

17.1.2.5.7. HALOGENURI

În starea de oxidare II se cunosc toate cele patru halogenuri anhidre, care se obțin prin combinarea directă a elementelor la temperatură ridicată sau prin deshidratarea hidraților respectivi. În halogenurile anhidre cobaltul este coordinat octaedric.

În starea de oxidare III se cunoaște numai CoF_3. În literatura mai veche se menționează într-o lucrare și clorura $CoCl_3$, a cărei existență nu mai este admisă astăzi.

Pe baza spectrului de bandă au fost puse în evidență, în stare de vapori, monohalogenurile CoX (X = F, Cl, Br).

Combinații cu fluor. *Difluorura de cobalt*, CoF_2 se poate prepara pe mai multe căi:

— prin fluorurarea clorurii anhidre cu HF gazos la 200°—250° și îndepărtarea excesului de HF cu azot uscat;

— prin încălzirea hexahidratului $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ la 100° pînă cînd culoarea trece din roșu purpuriu în albastru și apoi tratarea acesteia cu HF la 300°, în recipient de oțel sub agitare pînă cînd se degajă complet HCl rezultat;

— prin încălzirea triflorurii în curent de azot la 500°;

— prin deshidratarea hidratului $CoF_2 \cdot 4\ H_2O$ la 600° în curent de HF;

Difluorura de cobalt este o substanță roz roșietică cu o structuiă de tip rutil (a = 4.70, c = 3.19 Å, c/a = 6,679). Fiecare ion de Co^{2+} este încon-

jurat de $6F^-$, sub forma unui octaedru deformat ($2F^-$ la distanța $2,05 \pm 0,02$ Å și ceilalți patru la distanța $2,04 \pm 0,01$ Å; F $\longleftrightarrow$ F $= 2,55 \pm 0,04$ Å). Se topește la 1202°.

Deasupra temperaturii de 50°K este paramagnetică; din măsurătorile de susceptibilitate magnetică rezultă pentru *temperatura Néel* $\Theta_N = 38$°K.

Difluorura nu este sensibilă la aer. Se dizolvă puțin în apă (la 25° 1,415 g în 100 ml soluție).

Tetrahidratul, $CoF_2 \cdot 4\,H_2O$, se obține din reacția între carbonat de cobalt și acid fluorhidric și anume introducînd în porțiuni mici $CoCO_3$ într-o soluție apoasă de HF.40%. Pe măsură ce se degajă CO_2, se separă tetrahidratul, care este filtrat, uscat prin presare între hîrtie de filtru și apoi la aer.

Se prezintă ca o pulbere microcristalină de culoare roz. Se dizolvă în apă mai puțin decît compusul respectiv de nichel, iar deasupra temperaturii de 25° începe să hidrolizeze.

Trifluorura de cobalt, CoF_3, se obține prin:

— acțiunea trifluorurii de clor (ClF_3) asupra cobaltului într-o autoclavă căptușită cu oțel V 2 A;

— acțiunea fluorului asupra clorurii de cobalt anhidre într-o aparatură de cuarț la 300° și eliminînd la sfîrșit fluorul cu azot;

— acțiunea fluorului asupra difluorurii la 250°; se răcește în curent de fluor, care apoi este îndepărtat cu azot.

Este o pulbere cafenie deschis care se asemănă cu halogenurile de Cr (III) și Fe (III). La aer umed fumegă deoarece din cauza hidrolizei se degajă acid fluorhidric. Cu apa reacționează energic.

În literatură se mai menționează formarea compusului $Co_2F_6 \cdot 7\,H_2O$ prin electroliza unei soluții saturate de CoF_2 în HF 40% sub forma unui compus albastru, verzui, care poate fi păstrat în exsicator de vid, după uscare.

La temperaturi ridicate trifluorura de cobalt cedează fluor și trece în CoF_2, iar fluorul acționează asupra substanțelor organice, fie adiționîndu-se la dubla legătură, fie substituind hidrogenul și rezultînd HF. Fluorurarea are loc de obicei în fază de vapori și se folosește, pentru antrenare, un gaz inert (azot). O fluorurare completă are loc la 300°—350°.

Cu trifluorură de cobalt s-au fluorurat o mulțime de hidrocarburi alifatice și aromatice (în cazul acestora fluorurarea cu CoF_3 merge mult mai ușor decît cu fluor). Astfel toluenul este fluorurat la perfluormetilciclohexan.

Reacția în fază lichidă servește mai puțin pentru fluorurare, cît mai ales pentru stabilizarea substanțelor parțial fluorurate, adică pentru îndepărtarea restului de hidrogen și adiția de fluor la combinațiile nesaturate.

Combinații cu clor. *Diclorura de cobalt*, $CoCl_2$, se prepară prin:

— clorurarea cobaltului metalic la 250°, cu clor;

— deshidratarea hexahidratului $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$ la 130° în curent de HCl;

— uscarea hexahidratului la temperatură moderată, apoi la 140° în etuvă și deshidratare completă în vid pe P_2O_5 în aparat Abderhalden;

— refluxare cu clorură de tionil proaspăt distilată și îndepărtarea excesului de $SOCl_2$ prin distilare pe baie de apă, iar urmele în exsicator de vid pe KOH;

— tratarea soluției benzenice de acetat de cobalt cu CH_3COCl (10% exces) sub agitare, filtrare, spălare cu benzen și uscare la 200° în curent de azot.

În caz cînd prin deshidratarea hexahidratului s-a obținut și oxoclorură, se purifică prin încălzire în vid la 650°, cînd clorura sublimează și apoi se condensează sub formă de cristale foarte pure.

Diclorura de cobalt este o substanță cristalină de culoare albastră deschis, cu o structură stratificată de tip $CdCl_2$. Prin răcire la —189° se colorează în roșu, fără ca să se schimbe rețeaua.

Diclorura de cobalt nu este nici feromagnetică, nici antiferomagnetică în sensul obișnuit, de aceea a fost numită metamagnetică. Din studiile de difracție de neutroni la 4°,2K și 43°K s-a dovedit că clorura este antiferomagnetică la temperaturi joase. Spinii ionilor de cobalt aranjați sub formă de strat, sînt în interiorul unui strat aranjați paralel într-o direcție perpendiculară pe axa trigonală, în timp ce spinii din două straturi vecine sînt antiparaleli.

Diclorura de cobalt este foarte higroscopică; prin absorbție de apă culoarea se schimbă treptat de la albastru deschis la roz închis. La temperaturi între 300 și 650° diclorura de cobalt este descompusă de către oxigen mult mai ușor decît clorura de nichel. Din studiile de solubilitate în sistemul $CoCl_2—H_2O$ s-a stabilit existența hidraților: $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, $CoCl_2 \cdot 4\,H_2O$ și $CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$.

În literatură se mai menționează și un monohidrat.

Hexahidratul, $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, de culoare roșie intens ar avea pe baza studiilor roentgenografice, structura $[CoCl_2(H_2O)_4] \cdot 2\,H_2O$. Se dizolvă în alcool metilic și etilic cu o culoare albastră.

Tetrahidratul, $CoCl_2 \cdot 4\,H_2O$, se obține prin agitarea mai mult timp a unei soluții suprasaturate la 50°, sub forma unor cristale monocline de culoare albastră-roșietică.

Dihidratul, $CoCl_2 \cdot 2\,H_2O$, există ca fază stabilă, în sistemul $CoCl_2—H_2O$ deasupra temperaturii de 57° și se prepară prin cristalizare dintr-o soluție apoasă de clorură de cobalt la temperatura de 60°, sub forma unor agregate aciculare, higroscopice de culoare albastră, violetă închis.

Celula elementară monoclină conține două molecule. Fiecare ion de cobalt este înconjurat de 4 atomi de clor care formează un patrat și două molecule de apă, care ocupă celelalte două vîrfuri ale octaedrului. Octaedrii formează prin muchiile a doi atomi de clor opuși, lanțuri infinite de-a lungul axei *c*, în vîrfurile libere ale octaedrilor fiind moleculele de apă. Lanțurile sînt paralele unele față de celelalte și sînt strîns legate reciproc prin legături de hidrogen.

Culoarea soluțiilor apoase ale clorurii de cobalt variază cu temperatura și concentrația de la roz la albastru, aceasta din urmă fiind favorizată de temperaturi și concentrații mai mari.

Culoarea albastră a soluțiilor clorurii de cobalt în alcool etilic absolut este atribuită combinației complexe $[CoCl_2(C_2H_5OH)_2]$.

În afară de clorura normală există și trei cloruri bazice diferite, care după conținutul de hidroxid sînt denumite de *Feitknecht* hidroxidocloruri I–III; acestea cristalizează în rețele stratificate:

$CoCl_2 \cdot 9\,Co(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ sau $Co(OH)Cl \cdot 4\,Co(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$ (Hidroxidoclorura I)

$CoCl_2 \cdot 3\,Co(OH)_2$ sau $Co_2(OH)_3Cl$ (Hidroxidoclorura II)

$CoCl_2 \cdot Co(OH)_2$ sau $Co(OH)Cl$ (Hidroxidoclorura III)

Combinații cu brom. *Dibromura de cobalt,* $CoBr_2$, se obține prin mai multe metode:

– prin încălzirea metalului în curent de azot care conține vapori de brom și resublimare în vid;

– prin deshidratarea hexahidratului în etuvă la 140° și apoi în vid, pe pentaoxid de fosfor, în aparat Abderhalden sau prin sublimare în vid înalt la 500° (după încălzire în etuvă);

– prin descompunerea termică a hexaminei în vid.

Dibromura de cobalt este o substanță cristalină de culoare verde, care la 19°K suferă o transformare magnetică și anume devine antiferomagnetică; momentul magnetic este orientat perpendicular pe axa c. În interiorul unui strat de ioni de cobalt spinii sînt paraleli, iar în două straturi vecine antiparaleli. Dibromura reacționează cu oxidul de carbon formîndu-se $[Co(CO)_4]_2$, reacția fiind favorizată de presiune (200 atm) și de temperatură.

Prin trecerea unui curent de NO peste un amestec de $CoBr_2$ și pulbere de cobalt sau zinc se obține compusul $Co(NO)_2Br$.

În sistemul $CoBr_2 - H_2O$ se cunosc trei hidrați: $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$, $CoBr_2 \cdot 4\,H_2O$ și $CoBr_2 \cdot 2\,H_2O$.

Hexahidratul, $CoBr_2 \cdot 6\,H_2O$ se prepară prin evaporarea pe baie de apă, pînă la colorare în albastru, a soluției slab acide, obținută prin dizolvarea carbonatului de cobalt (în mic exces) într-o soluție apoasă de HBr (48%). Substanța separată la răcire este recristalizată din apă. Spectrul de absorbție al hexahidratului bromurii este foarte asemănător cu acel al clorurii $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$, fiind datorat ionului $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

Determinările magnetice în domeniul 1°65 K și 5°, 05 K au arătat trecerea de la starea antiferomagnetică la una paramagnetică; pe baza studiilor de rezonanță magnetică nucleară s-a determinat temperatura Néel, $\Theta = 3.08$°K

Tetrahidratul, $CoBr_2 \cdot 4\,H_2O$, există în sistemul $CoBr_2 - H_2O$ deasupra temperaturii de 43° sub formă de cristale de culoare albastră-roșietică, care absorb apă la aer trecînd în hexahidrat.

Dihidratul, $CoBr_2 \cdot 2H_2O$, există deasupra temperaturii de 60°. Dibromura de cobalt se dizolvă în alcool metilic, etilic și acetonă cu o culoare albastră. Din cercetările lui Feitknecht și colaboratori rezultă că există trei bromuri bazice care se deosebesc prin culoare, compoziție și structură:

$CoBr_2 \cdot 9\,Co(OH)_2$ sau $Co(OH)Br \cdot 4\,Co(OH)_2$ *(Hidroxidobromura I, verde hexagonală)*;

$CoBr_2 \cdot 3Co(OH)_2$ sau $Co_2(OH)_3Br$ *(Hidroxidobromura II, roșie-violetă rombică)*.

Compoziție necunoscută-*Hidroxidobromura III albastră-violetă.*

Combinații cu iod. *Diiodura de cobalt* CoI_2, există în două modificații, una neagră, asemănătoare grafitului (α) și alta galbenă (β). Modificația α se prepară prin deshidratarea hexahidratului la 130° sau prin dizolvarea în acid iodhidric a carbonatului bazic proaspăt precipitat, iar soluția concentrată, după îndepărtarea aerului cu CO_2 este încălzită în vid la 50°—60° pînă la uscare. Mai este indicată metoda de preparare prin încălzirea la cel puțin 191°, în tub Pyrex, a unui amestec de oxid de cobalt și triiodură de aluminiu, separînd apoi prin sublimare iodura de cobalt. Se mai poate prepara prin descompunerea termică a hexaminei. Pentru a o obține în stare pură, iodura higroscopică uscată mai mult timp este distilată în vid înalt pe P_2O_5. Modificația β galbenă se obține din modificația α prin încălzire la 570° în vid.

Modificația α este hexagonală cu o structură tip CdI_2. Din măsurătorile de susceptibilitate magnetică între 14°,2 K și 290°K s-a dedus punctul Néel $\Theta_N = 18°,5$ K

Diiodura anhidră reacționează la 105° cu NO rezultînd $Co(NO)_2I$, urmele de apă catalizînd reacția.

Prin acțiunea monoxidului de carbon sub presiune la 180° asupra CoI_2, în prezență de Cu sau Ag rezultă $[Co(CO)_4]_2$. În prezență de umiditate rezultă $H[Co(CO)_4]$:

$$2CoI_2 + H_2O + 9\,CO + 4Cu \longrightarrow 2H[Co(CO)_4] + CO_2 + 4Cu$$

Din literatură rezultă că există și hidrați cu 9, 6, 4 și 2 H_2O.

17.1.2.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Se cunoaște un număr foarte mare de săruri ale Co (II) de la acești acizi care de obicei se întîlnesc ca hidrați, majoritatea fiind ușor solubili în apă. Face excepție oxalatul $CoC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$.

De la oxoacizii halogenilor se cunosc sărurile:

$Co(ClO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, $Co(BrO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, $Co(IO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 4{,}2$).

De la oxoacizii sulfului și seleniului menționăm:

$CoSO_3 \cdot 6\,H_2O$, $CoSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 7$, 6, 4, 2 și 1), $CoS_2O_6 \cdot 8H_2O$, $CoSeO_4 \cdot n\,H_2O$ ($n = 7$, 6, 4, 1).

De la oxoacizii azotului se cunosc: $Co(NO_3)_2 \cdot n\,H_2O$ ($n = 6$, 4, 3, 2)

De la oxoacizii fosforului, arsenului și antimoniului se cunosc următoarele săruri de Co(II):

$Co(H_2PO_2)_2 \cdot 6\,H_2O$; $Co_3(PO_4)_2$; $Co_3(PO_4)_2 \cdot n\,H_2O$ ($n = 8$, 4)

$Co_2P_2O_7 \cdot n\,H_2O$($n = 8$, 6); $Co_3(AsO_4)_2$; $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$,

$Co_2As_2O_7$; $Co(AsO_3)_2$, $Co(SbO_2)_2$

De la oxoacizii carbonului se cunosc: $CoCO_3$, $Co(HCO_2)_2 \cdot 2\,H_2O$, $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4\,H_2O$, $Co(CrO_4) \cdot 2\,H_2O$.

În cele ce urmează se vor descrie sulfatul, azotatul și carbonatul, care sînt mai importanți.

Sulfatul de cobalt anhidru, $CoSO_4$, se obține prin deshidratarea hidraților la 400°; în vid, pe pentoxid de fosfor deshidratarea are loc chiar la 250°. Pentru deshidratarea completă se recomandă o încălzire lentă întîi la aproximativ 300°, apoi în vid la 450° și final de mai multe ori, cîteva secunde la 700°.

În stare pură se obține din oxid de cobalt anhidru și din metisulfat în mic exces, purificat prin distilare într-o aparatură de sticlă perfect uscată și evitînd umiditatea. Se încălzește încet la 160° pînă la 189° (temperatura maximă la sfîrșitul reacției) sub agitare mecanică. După filtrare și spălare cu eter absolut în absența aerului, precipitatul este uscat în exsicator pe H_2SO_4 sau în etuvă.

Sulfatul de cobalt anhidru cristalizează cu o rețea rombică și este izostructural cu sulfații anhidri de magneziu, mangan, fier, nichel, zinc. Este paramagnetic.

Prin încălzire în aer se descompune la 800°.

În sistemul $CoSO_4-H_2O$ se cunosc hidrații $CoSO_4 \cdot nH_2O$ (n = 7, 6, 4, 2 și 1) care se formează ca faze ale diferitelor sisteme apoase care conțin $CoSO_4$, iar unii se obțin ca produși de deshidratare.

Heptahidratul $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, se găsește în natură sub forma mineralului bieberit și există ca fază stabilă în sistemul $CoSO_4-H_2O$ cristalizînd din soluția apoasă concentrată la temperatura obișnuită. Cristalizează monoclinic, celula elementară conținînd 16 molecule.

Heptahidratul este paramagnetic și prezintă anizotropie magnetică.

În sistemele $CoSO_4-M^I_2SO_4-H_2O$, în care M^I = K; NH_4, Rb, Cs, Tl^I se formează ca fază solidă la evaporare, sulfații dubli: $CoSO_4 \cdot M^I_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Se cunoaște și sulfatul în care cobaltul se află în starea de oxidare III, $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ de culoare albastră, care se poate obține prin oxidarea Co^{II}, în H_2SO_4 8 N, electrolitic, cu ozon sau cu fluor. Este stabil numai în stare uscată, apa descompunîndu-l.

Se cunosc și alauni $MCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) de culoare albastră închis care sînt reduși de apă.

Azotatul de cobalt hidratat, $Co(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. În sistemul $Co(NO_3)_2-H_2O$ apar combinațiile $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$; tetra și dihidratul se obțin numai în soluție azotică sau prin descompunerea termică a hexahidratului.

Hexahidratul, $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ se obține prin răcirea unei soluții apoase calde (80°) de $Co(NO_3)_2$, de concentrație 62,88%, sub formă de cristale roșii protocalii, delicvescente. Celula elementară monoclină (a = 15.09, b = 6.12, c = 12,69 Å, β = 119°) conține 4 molecule. $Co(NO_3)_2$ formează cu N_2O_4 aductul $NO^+[Co(NO_3)_3]^-$.

Se cunoaște și azotatul, în care cobaltul se află în starea de oxidare III, $Co(NO_3)_3$; acesta se obține, sub formă de cristale verzi volatile, prin acțiunea N_2O_5 asupra CoF_3 la −70°. Această substanță este un agent nitrant puternic (*Feredzy* și al. 1970).

Carbonatul de cobalt, $CoCO_3$, se găsește în natură ca mineral, sferocobaltit, cu structură tip calcită. În stare cristalină însă, cu un randament foarte mic

(15%) a fost obținut de Biltz prin încălzirea la 200° (aproximativ 24 ore) în tub de presiune a unui amestec de $CoCl_2$ (0,01 m) în 30 cm³ H_2O, 0,3 cm³ HCl, 0,5 g clorură de hidroxilamoniu și 1,2 g uree.

Acidul clorhidric este neutralizat de amoniacul rezultat prin descompunerea ureei, iar hidroxilamina ar împiedica formarea oxizilor superiori. Se poate purifica prin tratare cu acizi care nu atacă carbonatul de cobalt cristalin. Se prezintă sub formă de cristale romboedrice roșii-închis.

Prin amestecarea unor volume egale dintr-o soluție de $Co(NO_3)_2$ (0,05 m) și o soluție de $KHCO_3$ (0,1—0,5 m) la temperatura obișnuită, se obține un precipitat care după spălare cu apă rece și uscare la aer (la temperatura obișnuită) conduce la raportul molar $CoO : CO_2 = 1{,}27 - 1{,}20$. Dacă se folosește o soluție de K_2CO_3 (0,05—0,5 mol/1) raportul molar $Co:CO_2 = 2{,}1-2{,}6$ Deci produșii astfel obițínuți sînt carbonați bazici.

17.1.2.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Cobaltul are proprietatea de a forma un număr foarte mare de compuși de coordinație în stare de oxidare II și III. În starea de oxidare IV și în stările inferioare de oxidare se cunosc foarte puțini compuși.

În starea de oxidare II cu o configurație d^7 se cunosc compuși atît cu liganzi anorganici, cît mai ales cu liganzi organici. În ce privește stereochimia acestora, cei mai obișnuiți sînt acei octaedrici și tetraedrici, dar există și compuși cu structură planpatrată, precum și unii cu numărul de coordinație cinci.

Nici un alt ion M^{2+} al unui metal tranzițional nu formează atîtea combinații complexe tetraedrice. Din cauza diferenței de stabilitate mici între compușii octaedrici și tetraedrici există multe cazuri în care se cunosc ambele tipuri cu același ligand. Astfel pot fi în echilibru $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ cu $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. De asemenea în timp ce în compusul $[Co(NH_3)_4](ReO_4)_2$ există ionul tetraedric $[Co(NH_3)_4]^{2+}$, în toate celelalte cazuri se formează ionul $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ octaedric. Ionul Co^{2+} formează cu liganzi monodentați ca halogeni (Cl^-, Br^-, I^-), SCN^-, N_3^- combinații complexe tetraedrice $[CoX_4]^{2-}$ colorate intens în albastru. Se cunosc compuși tetraedrici și de forma CoL_2X_2, (ca de exemplu: $[CoCl_2an_2]$, $[CoBr_2an_2]$, $[CoCl_2p\text{-told}_2]$, $[CoBr_2(PR_3)_2]$.

Toate sînt combinații cu spin înalt și momentele magnetice au valori cuprinse între 4·4 și 5·2 *M*B.

Există și unele combinații complexe plan-pătrate cu anioni monovalenți bidentați ca de exemplu dimetilglioxină, ortoaminofenol sau liganzi cu sulf. Co^{II} formează cu liganzi tetradentați ca porfirinele combinații complexe plan-pătrate.

Combinațiile complexe ale cobaltului (II) reprezintă primele specii pentru care s-a stabilit proprietatea de a fi transportori de oxigen. Astfel se cunoaște de mult timp proprietatea soluțiilor apoase amoniacale ale sărurilor de cobalt de a se închide la culoare în prezența oxigenului, stabilindu-se că produsul oxigenării este combinația binucleară $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]X_4$

Combinațiile complexe ale Co(II) cu o serie de liganzi chelatici ca bissalicialdehidetilendiamină, glicin glicin și histidina pot să funcționeze ca transportori de oxigen reversibili, atît în stare solidă, cît și în soluție.

O altă proprietate interesantă o prezintă sistemul Co (II)-*cian*. Se știe că prin adăugare de cianură de potasiu la soluțiile sărurilor de cobalt, se obține o soluție verde închis, din care cu alcool etilic se precipită o sare de culoare purpurie, care ar fi $K_6[Co_2(CN)_{10}]$ cu legătură Co—Co. Soluția verde conține ionul pentacoordinat $[Co(CN)_5]^{3-}$ probabil în echilibru cu $[Co(CN)_4]^{2-}$ în concentrația mică. Această soluție absoarbe hidrogen molecular dînd ionul de hidrură $H[Co^{III}(CN)_5]^{3-}$ galben:

$$2Co^{II}(CN)_5^{3-} + H_2 \rightleftharpoons 2[HCo^{III}(CN)_5]^{3-}$$

care are proprietatea de a funcționa drept catalizator în procesul de hidrogenare a unor olefine ca butadiena, stirenul etc.

În număr foarte mare sînt combinațiile complexe ale Co (III) toate fiind octaedrice; această stare de oxidare este stabilizată de liganzi cu atomi de azot donori. Astfel se cunosc combinații complexe care conțin amoniac, ca de exemplu: $[Co(NH_3)_6]X_3$, $[Co(NH_3)_5H_2O]X_3$, $[Co(NH_3)_5X]X_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, amine, ca de exemplu etilendiamina, grupe nitro SCN^-, în $[Co\ en_3]X_3$, $[Co\ en_2\ (NO_2)_2]X$, $[Co\ en_2\ (NCS)_2]X$ sau piridină în $[CoPy_4Cl_2]Cl$, fenantrolină în combinația $[CoX_2\ phen_2]X$ (X = Cl, Br, NO_2).

Se cunosc și combinații complexe cu liganzi tri- tetra- penta și hexadentați.

Multe din combinațiile complexe ale Co^{III} prezintă izomerie geometrică și optică.

Alți compuși importanți de Co^{III} sînt acei care conțin ionul $[Co(CN)_6]^{3-}$ și $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$.

În afară de aceste combinații complexe mononucleare există și combinații complexe polinucleare în care pot funcționa ca punți: OH *(hidroxo)* O_2^{2-} *(peroxo)*, NH_2^- *(amido)* și NH^{2-} *(imido)* etc.

O combinație complexă foarte importantă a Co^{III}, care se găsește în natură este vitamina B_{12} (Cianocobalamina). Această enzimă conține ionul de cobalt coordinat la patru atomi de azot într-un ciclu analog porfirinei, a cincea poziție în octaedru fiind ocupată de un azot adeninic. A șasea poziție este adesea completată de un ion CN^-, însă ligandul care ocupă această poziție și care pare să fie poziția activă a enzimei, variază și în coenzimă, acesta este o grupă alchilică.

În starea de oxidare IV (cobaltul avînd configurația d^5) se cunosc foarte puțini compuși, care nu sînt încă bine caracterizați. Astfel se menționează că prin fluorurarea compusului Cs_2CoCl_4 se obține Cs_2CoF_6, izomorf cu Cs_2SiF_6.

Prin acțiunea clorului asupra unei soluții alcaline ce conține Co^{II} se obține un produs care se crede că ar fi cel puțin parțial $CoO_2 \cdot xH_2O$.

Prin oxidarea unui amestec de $Ba(OH)_2$ și $Co(OH)_2$ la 1050° s-a obținut o substanță brună-roșcată, Ba_2CoO_4.

Combinații complexe în stări de oxidare inferioară. În starea de oxidare I (d^8) se cunosc de asemenea puțini compuși, în general cu liganzi cu orbitale π delocalizate, (2.2 dipiridil, isocianuri, monoxid de carbon, monoxid de azot, fosfine etc.). Se pare că numărul de coordinație caracteristic al Co^I este 5 și că poliedrul de coordinație preferat este bipiramida trigonală. Se cunosc astfel compuși de coordinație cu izocianuri (izonitrili) $Co(CNR)_5X$ în care R

este un radical alchilic sau arilic, iar $X = NO_3^-$, ClO_3^-, ClO_4^-, I^-, OH^-, Br^-. Aceștia se obțin prin tratarea unei săruri de Co^{II} cu un mic exces de izonitril sau se prepară mai întîi compusul $Co(CNR)_4X_2$, care apoi este redus cu hidrazină (sau $S_2O_4^{2-}$).

Tetracarbonilul de cobalt reacționează la temperaturi joase (0°) în solvenți nepolari cu trifenilfosfină, dînd compusul $[Co_2(CO)_6(Ph_3P)_2]$. La temperaturi ridicate și în solvenți polari are loc reacția:

$$Co_2(CO)_8 + 2\ PR_3 \longrightarrow [Co(CO)_3(PR_3)_2]^+[Co(CO)_4]^- + CO$$

Din studiul spectrului IR s-a dovedit că acest cation $[Co(CO)_3(PR_3)_2]^+$ are o structură trigonal-bipiramidală, cele două molecule de fosfină ocupînd cele două vîrfuri ale bipiramidei.

Prin reducerea compușilor [Co phen$_3$] $(ClO_4)_2$ respectiv [Co dipy$_3$]$(ClO_4)_2$ cu tetrahidruroborat de sodiu, $NaBH_4$ în mediu de alcool la −5° sau cu amalgam de sodiu s-a obținut [Co phen$_3$]ClO_4 respectiv [Co dipy$_3$] ClO_4, cu o structură octaedrică a cationului. Se mai menționează și compușii $[Co(CN)_3CO]^{2-}$ și $[CoC_2H_4(PR_2)_2]_2$.

Ca și în cazul nichelului se cunoaște compusul $K_4[Co(CN)_4]$, cu Co°; cu Co^{-I} există compușii $[Co(CO)_4]^-$ și $Co(CO)_3NO$, cu o structură tetraedrică.

17.1.3. NICHELUL

17.1.3.1. ISTORIC ȘI STARE NATURALĂ

Prezența nichelului a fost constatată în diferite obiecte de bronz (statui, monezi etc.), încă din antichitate (Mesopotamia, Egipt, Asia-Mică, China, India, Persia, America de Sud (Bolivia) Grecia antică provenind din minereurile de cupru cu nichel folosite pentru obținerea bronzului. În special în monezile din Baktria și Packfong-ul sau paktong-ul din China (aliaj de Cu cu Ni, Sn, Zn) conținutul de nichel era atît de mare încît s-a făcut remarcat prin culoarea sa albă-argintie.

Numele de nichel i-a fost dat de *A. F. Cronstedt*, care l-a obținut în 1751 din mineralul *Kupfernichel* (probabil *Gersdorfita*, NiAsS) din Helsingeland (Suedia). Foarte probabil, nuclee de nichel (ca și de fier și cobalt) rezultă în timpul procesului nuclear rapid în prima fază a exploziei *Supernovelor*. În tabelul care reprezintă frecvența elementelor în cosmos se indică pe baza analizelor unor meteoriți valoarea de 2,74 atomi Ni la 100 atomi Si (*Urey* și *Suess*, 1956).

Nichelul face parte din cele opt elemente din care sînt constituiți meteoriții, atît în stare nativă, cît și sub formă de compuși.

Nichelul este mai răspîndit în scoarța pămîntului decît cobaltul, avînd clarkul $1.8.10^{-2}$ %; se găsește în special sub formă de sulfuri, arseniuri, sulfoarseniuri, antimoniuri, sulfoantimoniuri și silicați, cele mai importante mi-

nerale fiind *milerita*, NiS, *nichelina*, NiAs, *cloantita*, $NiAs_2$, *gersdorfita*, NiAsS, *breithauptita*, NiSb, *ulmanita* NiSbS, *garnieritele*, (silicați de magneziu și nichel cu compoziție variabilă, aproximativ $(Ni, Mg)_6(OH)_8Si_4O_{10}$).

17.1.3.2. METODE DE OBȚINERE

Nichelul se extrage din minereuri prin diferite procedee *piro-* și *hidrometalurgice*. Minereurile sulfuroase ocupă primul loc, pentru obținerea metalului, urmînd minereurile oxidice (silicați) și arsenifere. Minereurile care conțin mai puțin de 5% Ni, trebuie să fie supuse unei concentrări prealabile care depinde de felul minereului și de metalele însoțitoare existente. Chiar și în cazul obținerii nichelului prin procedee hidrometalurgice, care adesea sînt combinate cu procedee pirometalurgice este necesară o concentrare a minereului în vederea obținerii unui conținut de nichel mai ridicat.

Prepararea minereurilor de nichel. Pentru mărirea conținutului de nichel al minereurilor sărace, materialul este atît de mult mărunțit prin sfărîmare și măcinare, încît devine posibilă separarea mineralelor de nichel, de gangă, prin procedee mecanice.

— **Procedee pirometalurgice pentru obținerea metalului.** Majoritatea minereurilor de nichel sînt dezagregate prin procedee pirometalurgice, deoarece leșierea directă a minereurilor este costisitoare fiindcă necesită un consum mare de solvent din cauza solubilității scăzute a minereurilor de nichel, iar pe de altă parte trec totodată în soluție metale nedorite. Prin procedeele pirometalurgice are loc o îmbogățire a conținutului de nichel din minereuri într-un produs intermediar servind drept colector și totodată rezultă o zgură săracă în nichel. Datorită afinității nichelului pentru sulf și arsen, servesc drept colectori mata sulfuroasă și speis-ul arsenifer. Separarea de metale însoțitoare, în special Cu și Fe, are loc tot pe cale pirometalurgică, însă pentru obținerea metalului în stare pură s-au introdus și procedee hidrometalurgice. O prelucrare a minereurilor sulfuroase de nichel este rentabilă economic numai dacă raportul Ni:Cu este de cel puțin 2:1. Nichelul poate fi acumulat aproape cantitativ împreună cu cuprul într-o mată. Dacă sulful prezent este în cantitate suficientă, astfel ca tot nichelul și cuprul să se găsească sub formă de sulfură, atunci se evită trecerea nichelului în zgură. Aceasta mai este împiedicată și de un exces mare de fier datorită ușurinței cu care acesta se oxidează. De aceea este oportun ca o parte din conținutul de sulf legat de fier să fie îndepărtat prin prăjire.

— *Obținerea nichelului din minereuri sulfuroase și concentrate.* Concentratele de pirotină nichelocupriferă, sau ale altor minereuri sulfuroase de nichel, sînt supuse mai întîi unei prăjiri parțiale, în cuptoare de diferite tipuri, pentru a îndepărta o parte din sulf. Această operație este urmată de o topire în prezență de SiO_2 (ca fondat și pentru formarea zgurei) în cuptoare (cu flacără, electrice etc.) cînd se obține o mată brută ($Ni_3S_2 + FeS + Cu_2S$), restul fierului trecînd în zgură, precum și o cantitate mică (0,2—1%) de nichel.

Această mată brută este prelucrată apoi în convertizor (de tip Peirce-Smith) prevăzut cu o căptușeală bazică acoperită cu magnetită, în prezență de SiO_2, cînd au loc reacțiile:

$$2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeO$$

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2\,SO_2$$

$$2FeO + SiO_2 \longrightarrow 2FeO \cdot SiO_2$$

Atîta timp cît în mată există o cantitate suficientă de FeS, oxizii de cupru și de nichel rezultați local la convertizare reacționează astfel:

$$Cu_2O + FeS \longrightarrow Cu_2S + FeO$$

$$3NiO + FeS + O_2 \longrightarrow Ni_3S_2 + 3FeO + SO_2$$

$$2NiO + FeS \longrightarrow 2Ni + Fe + SO_2$$

Mata fină (mai bogată în nichel) obținută astfel în convertizor trebuie să fie supusă încă unei purificări, pentru obținerea nichelului pur și anume prin procedee mecanice (separare magnetică și flotație), procedee pirometalurgice) (proc. Orford și Mond) și hidrometalurgice (leșiere și electroliză).

După *procedeul Orford (R. M. Thomson,* 1890*)* separarea nichelului de cupru din mata fină, se bazează pe faptul că prin topire cu Na_2S și răcire se separă două straturi distincte. Cel superior constă din Cu_2S. Na_2S cu o cantitate mică de Ni_3S_2, iar cel inferior din Ni_3S_2, cu o cantitate mică de Cu_2S și FeS.

Prin prelucrarea stratului superior în convertizor se obține cupru brut, în timp ce sulfura de nichel se oxidează la NiO, iar cu SiO_2 trece în zgură, din care poate fi recuperat nichelul. Stratul inferior, la care se adaugă zgura obținută prin prelucrarea stratului superior, este topit cu sulfat acid în prezență de cocs și apoi supus unor operații în vederea obținerii nichelului. Produsul final obținut este folosit ca *oxid de nichel negru* (77,8% Ni, 0,1% Cu și 0,005—0,010% S) în industria oțelului sau prelucrat pentru obținerea nichelului laminat. Prin reducerea cu gaz de apă se obține pulbere de nichel necesară în electroliză pentru cementarea cuprului. Însă cantitatea principală din produsul obținut de la topirea cu sulfat acid este prelucrată în vederea obținerii anozilor de nichel (produsul este prăjit la NiO care este apoi redus cu cărbune în cuptor cu flacără și turnat sub formă de anozi).

O perfecționare a procedeului Orford constă într-un procedeu continuu de extracție, în care cuprul este îndepărtat din mată cu ajutorul unei topituri de NaCl și Na_2S, procedeul bazîndu-se tot pe solubilitatea selectivă a sulfurii de cupru în Na_2S.

Procedeul Mond de separare a nichelului de cupru se bazează pe proprietatea nichelului de a forma tetracarbonilul $Ni(CO)_4$ volatil, în timp ce cuprul nu formează. Acest procedeu permite separarea și de fier și de cobalt, datorită volatilității diferite a carbonililor acestor elemente. Deoarece pe această cale se obține nichel foarte pur, care spre deosebire de nichelul electrolitic nu conține cobalt, procedeul carbonilic a dobîndit o mare însemnătate, în special

în ultimul timp, în vederea obţinerii nichelului necesar pentru construirea de instalaţii nucleare.

Produsul de oxidare a matei fine este calcinat la 750° pentru a îndepărta restul de sulf şi apoi este redus cu gaz de apă la 400°, cînd numai 3% din CO participă la reducere, astfel că oxidul de carbon este folosit la formarea tetracarbonilului. Pulberea de nichel buretoasă reacţionează (în absenţa aerului) la 50°—60° cu oxidul de carbon la presiune obişnuită, astfel că 92% din nichel se volatilizează ca $Ni(CO)_4$. Prin descompunerea acestuia la 180°, se depune nichelul, iar monoxidul de carbon, după purificare, este recirculat. Nichelul astfel obţinut conţine ca impurităţi aproximativ 0,03% Fe, 0,01% Si, 0,03% C şi 0,03% S.

Procedeul de obţinere poate fi accelerat prin folosirea unei presiuni ridicate la formarea tetracarbonilului. Astfel dacă după reducerea oxidului brut produsul este lăsat să reacţioneze cu CO la 20° şi o presiune de 21 atm. rezultă tetracarbonilul brut, care prin distilare fracţionată este separat de $Fe(CO)_5$. Prin evaporarea tetracarbonilului pur şi încălzire bruscă la 300° are loc descompunerea şi rezultă pulbere de nichel pur.

S-a experimentat acest procedeu direct asupra matei de nichel şi cupru, dacă aceasta conţine numai atîta sulf, cît este necesar pentru formarea sulfurii de cupru (Cu_2S), lăsînd să acţioneze oxidul de carbon la presiune mare (200 atm) şi la 200°.

O prelucrare directă a minereurilor sulfuroase de Ni, care conţin cupru şi fier, prin procedeul carbonil la presiune înaltă, este posibilă numai dacă printr-o prăjire anterioară, cantitatea de sulf rămasă corespunde cuprului şi fierului prezent în minereu.

— *Obţinerea nichelului din minereuri oxidice şi concentrate*. Aceasta prezintă o importanţă mai mică decît din minereurile sulfuroase. Aceste minereuri conţin cantităţi foarte diferite de Ni, Al_2O_3, MgO şi SiO_2; nu conţin Cu, Sb şi As, dar majoritatea au fier. Deşi minereurile oxidice au un conţinut de nichel mai ridicat decît cele sulfuroase, totuşi din cauza lipsei unui procedeu de preparare satisfăcător, se obţine un concentrat cu un conţinut mai mic de nichel, decît în cazul minereurilor sulfuroase.

Minereul mărunţit şi măcinat este mai întîi aglomerat prin sinterizare şi apoi supus unei topiri sulfurante, cînd are loc o separare a nichelului de steril. În acest scop se foloseşte afinitatea mare a sulfului pentru nichel, astfel că acesta, care se găseşte în minereu în formă oxidică, reacţionează în topitură cu substanţele care cedează sulf şi se transformă total în sulfură, ca şi o parte din fier formînd o mată care se poate separa bine de toţi ceilalţi componenţi ai minereului, care trec în zgură. Dintre substanţele care în condiţii reducătoare cedează sulf, se folosesc în primul rînd sulfaţii, în special gipsul sau anhidritul. Ca agenţi sulfuranţi pot servi şi sulfuri ca pirita, rezidii care conţin CaS, bioxid de sulf. Topirea se face în cuptoare de diferite tipuri (cuptor cu cuvă, cuptor cu flacără, cuptor tubular rotativ, cuptor electric) folosind ca fondant, în special piatra de var, iar pentru reducerea sulfatului de calciu, cocs. Oxidul de calciu fixează silicea, care se găseşte în cantitate mare de obicei în minereu, formînd o zgură uşor fuzibilă. Cînd conţinutul de fier este mare, atunci împreună cu fierul trece în zgură şi o parte din nichel. Cînd conţinutul de Al_2O_3 şi MgO este ridicat, atunci se adaugă fluorină (2—3%),

care face ganga fluidă, iar dacă este ridicat conţinutul de SiO_2, se foloseşte sodă ca fondant.

Din cauza cantităţii mari de cocs necesare pentru reducerea sulfatului şi drept combustibil pentru topire, adeseori mata brută conţine cantităţi mai mari de fier metalic şi feronichel.

Pentru a produce un efect caloric mare, operaţia trebuie astfel condusă încît cea mai mare parte din cocs să ardă la CO_2 şi să se formeze numai atît CO cît este necesar pentru reacţiile de reducere din cuptor.

Sulfatul de calciu este redus după reacţia:

$$CaSO_4 + 4CO \longrightarrow CaS + 4CO_2$$

iar sulfura de calciu reacţionează cu compuşii de nichel şi fier din minereu în prezenţă de cocs dînd mata (Ni_3S_2 + FeS). Totodată sulfura de calciu rezultată reacţionează cu $CaSO_4$:

$$3CaSO_4 + CaS \longrightarrow 4CaO + 4SO_2$$

Această reacţie este accelerată în prezenţa zgurei.

Peste 900° o parte din gips se descompune după reacţia:

$$2\ CaSO_4 \longrightarrow 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

în special în prezenţa zgurei.

Prin folosirea de aer preîncălzit, în cuptor, se poate scădea consumul de cocs (20—30%); dacă aerul este îmbogăţit în oxigen, se consumă mai puţin cocs.

Mata brută (Ni_3S_2 + FeS) este prelucrată mai departe în vederea obţinerii unei mate fine (Ni_3S_2 aproape pură) prin trecerea fierului în zgură. Aceasta are loc în convertizor orizontal sau vertical (tip Peirce-Smith sau Great Falls), prin insuflare de aer în prezenţă de SiO_2. La început are loc o prăjire parţială şi apoi zgurificarea fierului:

$$2FeS + 3O_2 + SiO_2 \longrightarrow 2FeO\cdot SiO_2 + 2SO_2$$

$$2Fe + O_2 + SiO_2 \longrightarrow 2FeO\cdot SiO_2$$

Produsul final, mata fină, constă din Ni_3S_2 şi Ni. Mata fină, măcinată, este prăjită în vederea obţinerii oxidului de nichel, conţinutul de sulf (impuritate dăunătoare metalului) trebuind să fie scăzut pînă sub 0,03%. Datorită tendinţei matei fine de a sinteriza, prăjirea se face în două etape: o prăjire prealabilă se face în *cuptor Herreshoff* între 450° şi 800° pînă la un conţinut, de 2,5% S. Produsul este măcinat din nou şi apoi prăjit în cuptor tubular începînd la 700—800° şi terminînd la 1200°—1300°.

Pentru a îndepărta sulful rămas, se adaugă înaintea celei de a doua prăjiri carbonat de sodiu şi salpetru:

$$2Ni_3S_2 + 4Na_2CO_3 + 9O_2 = 6NiO + 4Na_2SO_4 + 4CO_2$$

Sulfatul de sodiu rezultat este îndepărtat după măcinare umedă, printr-un proces de leşiere.

Sulfatul de nichel care se formează reacționează cu Ni_3S_2:

$$Ni_3S_2 + 7NiSO_4 = 10NiO + 9SO_2$$

Produsul final rezultat conține 77—78% Ni, 0,5% Fe și pînă la 0,02% S.

Oxidul de nichel astfel obținut este redus cu cărbune în cuptor (cu vatră sau electric) rezultînd nichel brut care apoi este purificat prin diferite procedee.

Pentru a valorifica nichelul din minereurile oxidice sau de tip silicat, sărace, în general cu un conținut ridicat de fier, acestea sînt prelucrate în vederea obținerii de feronichel pe cale pirometalurgică. Acesta este întrebuințat fie direct la obținerea oțelului, fie la mărirea conținutului de nichel, la prelucrarea matei brute, din garnierite, în convertizor. Obținerea feronichelului din minereurile de fier cu nichel se bazează pe faptul că NiO este redus mai ușor cu cărbune, decît FeO sau Fe_2O_3, și că în aliajul obținut astfel prin reducere are loc o îmbogățire în nichel.

— *Obținerea nichelului din minereuri arsenifere*. Acestea se prelucrează în general împreună cu alte minereuri, în care nichelul se găsește ca un component secundar, acesta fiind îmbogățit sub forma așa-zis *Speis*.

Dacă minereul conține și sulf (ceea ce este cazul în general) la topire, nichelul și cobaltul trec sub formă de arseniuri (datorită afinității mari pentru arsen), iar cuprul și fierul sub formă de sulfuri. Dacă însă cantitatea de sulf este insuficientă, atunci numai cuprul trece în mată, împreună cu plumbul, zincul și argintul, în timp ce fierul și metalele nobile se adună în „speis". Deoarece în topitură arseniurile sînt solubile în sulfuri, și cum la temperatură ridicată nichelul și cobaltul au o afinitate mai mare pentru sulf, nu este posibilă separarea netă a nichelului de cupru, prin formarea de speis și mată. La prelucrarea ulterioară pe cale uscată se face o concentrare, îndepărtînd arsenul prin prăjire ca As_2O_3 sau printr-o topire oxidantă, în cuptor cu flacără, în prezență de var, cînd se formează arseniat de calciu, care trece în zgură. Dezarsenierea, ca și obținerea metalelor în stare pură, se face prin combinare cu un procedeu pe cale umedă.

Procedee pe cale umedă. Pentru a evita topirea matei fine s-a întreprins o serie numeroasă de încercări de a obține nichelul direct din minereuri sau concentrate prin *leșiere*. Avantajul acestui procedeu constă în economisirea de combustibil și în posibilitatea unei separări a nichelului de cobalt. Procedeele care au condus la un rezultat rentabil se bazează în cea mai mare parte pe proprietatea cuprului, nichelului și cobaltului de a forma, cu amoniac în exces sau etilamină, combinații ușor solubile.

Astfel prin leșierea, cu amoniac și oxigen sub presiune și agitare puternică, a minereurilor sulfuroase sau concentratelor de Cu—Ni, sulfurile de Cu, Ni și Co trec în soluție sub formă de amine complexe, sulful din sulfură este oxidat la sulfat, tiosulfat și politionat, iar fierul sub formă de $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ și SiO_2 rămîn insolubile. După filtrarea acestora, se recuperează amoniacul prin distilare, cînd cantitatea cea mai mare de cupru precipită sub formă CuS. Restul ($< 0{,}005$ g/l este precipitat cu H_2S). Prin încălzirea filtratului la 190°, cu aer la presiune de 49 atm. sulfamații și tiosulfații trec în sulfat. După o nouă filtrare soluția conține numai sulfații complecși de Ni și Co și sulfat de amoniu.

Prin tratarea acesteia la 180°—200° cu hidrogen la 35 atm. în autoclave cu agitare (P_{H_2} = 28 atm) se obține nichelul sub formă de pulbere, care după filtrare, spălare și uscare are compoziția: 99,95% Ni + Co, 0,10% Co, 0,01% S, 0,01% Fe, 0,01% Cu. Drept catalizatori pentru separarea de nichel metalic se pot folosi $FeSO_4$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$.

O precipitare în trepte, prin reducerea cu hidrogen a soluției care conține Cu, Ni, Co, necesită o respectare exactă a condițiilor de reacție (presiune, temperatură, concentrație și cantitatea de catalizator). Totuși metalele astfel obținute nu sînt perfect pure.

Cercetările cu privire la aplicarea procedeului de leșiere cu amoniac, în cazul minereurilor oxidice sau silicaților, au condus la necesitatea unei reduceri prealabile.

În cazul minereurilor sau concentratelor arsenifere leșierea cu o soluție apoasă amoniacală se face la presiune normală sau ridicată în prezență de oxigen. Arsenul din soluție este precipitat cu săruri de Fe (III) sau cu var. Dacă minereul conține și produși oxidici, atunci în prima etapă se face o leșiere cu o soluție amoniacală de $(NH_4)_2CO_3$, la 95°—100°, în autoclavă la 1—3 atm., în absența oxigenului, iar apoi în a doua etapă în prezență de oxigen sînt dizolvați compușii cu sulf și arsen.

În ce privește purificarea soluțiilor amoniacale cu nichel, dacă nu se poate precipita direct nichelul sub forma unei combinații greu solubile, în stare pură, atunci înainte de separarea nichelului, trebuie îndepărtate din soluție impuritățile cum sînt: Cu, Fe, Co, Mn, Pb, Al, Zn, Mg, Bi, Sb, As. Astfel cuprul poate fi cementat cu pulbere de nichel sau împreună cu cobaltul pot fi separate cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni, care formează chelați putînd fi eluați selectiv. Fierul poate fi îndepărtat prin oxidare. Separarea nichelului de cobalt se poate face fie, de exemplu printr-o precipitare selectivă a cobaltului cu Na_2S, (ca CoS) sau prin adăugare de pulbere de cobalt sau nichel la soluția amoniacală cînd Co^{3+} se reduce la Co^{2+} și este precipitat sub formă de carbonat în timp ce nichelul rămîne în soluție.

Alte procedee pe cale umedă constau în leșierea minereurilor (sulfuroase, oxidice, arsenifere sau silicați) cu H_2SO_4, la cald, în prezență de oxigen sub presiune (3.5—21 atm.) și îndepărtarea din soluție a impurităților metalice (Cu, Fe, Al, Mn, Zn, As, Co) prin diferite metode.

Alți solvenți pentru leșiere sînt soluții care conțin SO_2 sub presiune, clor, acid clorhidric, acid azotic sau diferite săruri ($CuCl_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$).

Procedee electrochimice. Obținerea nichelului pe cale electrolitică a dobîndit o importanță tot mai mare în decursul timpului. Ca materie primă pentru electroliză se folosesc săruri de nichel precum și anozi metalici și anozi-sulfură solubili, ce conțin nichel. Rafinarea cu anozi metalici solubili (*procedeul Hybinette*, 1907) a fost realizată încă la începutul acestui secol. În ultimii 20 ani a fost realizată cu bune rezultate tehnic și economic obținerea electrolitică a nichelului cu anozi-sulfură (mată). Ca electrolit se folosesc soluții care conțin ioni SO_4^{2-}, Cl^- sau mixte (SO_4^{2-} + Cl^-).

Pentru depunerea nichelului pur este de o deosebită importanță natura și puritatea electroliților. De aceea mai întîi trebuie îndepărtate impuritățile; astfel după separarea cuprului prin cementație cu pulbere de nichel în exces,

la 55°, se trece un curent de aer cînd precipită fierul ca $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (sau se adaugă hidroxid de nichel). Prin adăugarea unei soluții de $BaCl_2$, sau trecînd un curent de clor, se precipită plumbul. Separarea cobaltului se poate face prin oxidare cu clor și precipitare cu carbonat de nichel, sau cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni.

În cazul cînd se folosesc anozi insolubili (din plumb, aliaj de plumb cu 6% Sb sau grafit) electroliza se face în celule cu diafragmă, iar baia poate conține ioni SO_4^{2-} sau Cl^-.

Folosirea anozilor metalici (Ni—Cu) solubili reprezintă de fapt o rafinare a nichelului brut (obținut din oxidul de nichel redus cu cărbune în cuptor și turnat sub formă de anozi). Electroliza este condusă într-o celulă prevăzută cu diafragmă poroasă, iar ca electrolit poate servi o soluție neutră de $NiSO_4$—H_3BO_3. În partea superioară a spațiului catodic se găsește un dispozitiv hidrostatic, care determină o curgere continuă a soluției, fără fier și cupru, de la catod la anod. În felul acesta este împiedicată migrarea ionilor de Cu, Co și Fe din spațiul anodic spre catod.

Eficacitatea economică a rafinării electrolitice a nichelului este îmbunătățită, dacă se folosește un electrolit, care pe lîngă $NiSO_4$ conține și clorură. Prezența clorurii înlesnește dizolvarea anozilor, îmbunătățește depunerea catodică, permite folosirea unor densități mai mari de curent, accelerează cementația cuprului și evită pasivarea anodului.

Folosirea unei băi care să conțină numai clorură ca electrolit, conduce la nichel fără sulf.

Gradul de puritate al nichelului brut obținut prin diferite procedee ajunge pentru majoritatea scopurilor pentru care este folosit. Pentru domenii, ale căror cerințe de puritate sînt mai mari, ca de exemplu, fabricarea obiectelor de nichel, care trebuie să fie laminate, trefilate sau presate, sau ca material pentru rezistențe, termoelemente și anozi pentru galvanoplastie, este necesară o rafinare a nichelului pentru a îndepărta complet toate impuritățile care micșorează ductilitatea sau rezistența la rupere.

Pentru construcția de instalații în tehnica nucleară este necesar nichel sau aliaje de nichel fără urme de cobalt.

Această purificare se poate realiza printr-o retopire la presiunea atmosferică în prezență de aer (cînd are loc o oxidare a impurităților ca S, C, As, Zn, Pb, Fe) prin retopire cu hidrogen în cuptor electric în vid (0,2 Torr), cînd se obține nichel de puritate 99,8% (cu 0,02% Cu, 0,02% Fe, 0,02% Al, 0,01% Mg, 0,02% C, 0,003% S și fără Pb, Zn, Sn și As).

Nichelul electrolitic sau carbonilic este încălzit la 1550° în vid (10^{-5}—10^{-6} Torr) pînă nu mai are loc degajare de gaz.

Prin topirea nichelului carbonilic cu NiO (pentru îndepărtarea C ca CO) în cuptor cu inducție în vid, se obține un produs cu 99,944%.

17.1.3.3. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Nichelul face parte din prima serie a elementelor tranziționale și atît în starea fundamentală a atomului, cît și în treptele de valență importante chimic are nivelul 3*d* parțial ocupat. Izotopii nichelului formează o serie con-

tinuă de la ^{56}Ni pînă la ^{67}Ni. Alţi izotopi, al căror număr de masă n-a fost determinat cu siguranţă sînt ^{54}Ni şi ^{55}Ni. Stabili sînt ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni, ^{62}Ni.

Nichelul este un metal alb-argintiu care în stare pură şi compactă, în condiţii normale, există foarte probabil numai într-o singură modificaţie cubică cu feţe centrate.

S-a constatat însă că în cazul filmelor subţiri (100—400 Å grosime) prin încălzire între 370° şi 450° sau prin iradiere cu neutroni rapizi, prin depunere electrolitică în anumite condiţii ca şi în prezenţa unor impurităţi ca hidrogen, azot sau carbon, se obţine o modificaţie hexagonală. Prin pulverizarea catodică în atmosferă de azot s-ar obţine şi o modificaţie tetragonală centrată. Pentru modificaţia cubică cu feţe centrate, tip A_1 (Cu) cu patru atomi în celula elementară constanta a are valoarea $3{,}5238_6$ Å.

Pentru modificaţia hexagonală, parametrii reţelei sau valorile: $a =$ $= 2{,}65$, $c = 4{,}33$ Å.

Duritatea Brinell pentru probe calcinate din nichel de puritate 99,99% este $H_b = 85$ kg/mm².

Nichelul este feromagnetic pînă la punctul Curie ($\Theta f = 353°$).

În aer, la temperatura obişnuită, nichelul îşi pierde luciul numai foarte încet; dacă însă un monocristal de nichel este ţinut chiar un timp foarte scurt (10 minute) la 20° în aer, se constată, prin difracţia electronilor, formarea de NiO în toate punctele suprafeţei. Şi filmele subţiri de nichel ca şi pulberea sînt oxidate superficial în aer.

La temperatură ridicată nichelul compact reacţionează superficial cu oxigenul rezultînd NiO, care acoperă metalul sub forma unui strat aderent, fără pori şi îl apără de oxidare ulterioară. Această oxidare superficială vizibilă a nichelului pur, în stare compactă, începe la aproximativ 550°, independent de forma sa.

Oxidarea nichelului începe, probabil, cu adsorbţia oxigenului prin forţe van der Waals, urmînd apoi chemosorbţie şi difuziunea oxigenului în metal ca soluţie solidă. Viteza de oxidare la temperaturi ridicate este de obicei mărită prin prezenţa unor impurităţi solide în metal.

Prezenţa vaporilor de apă în aer sau oxigen accelerează oxidarea nichelului; astfel chiar la 4.6 Torr H_2O, este mărită mult viteza de oxidare a filmelor de Ni în oxigen la 20° pînă la 200°.

Faţă de apa distilată nichelul este deosebit de stabil, de aceea este folosit ca material pentru rezervoare de depozitare. Faţă de apa foarte pură, cu un conţinut mic de oxigen (1 ml O_2/1) nichelul este foarte rezistent pînă la 204°; în schimb este atacat puternic la 260° de apă cu un conţinut de 30 cm³ O_2/1. Vaporii de apă reacţionează cu nichelul după reacţia:

$$Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + H_2$$

Sub 400° pînă la 500° reacţia dintre apă şi nichelul compact încetează datorită unei pelicule subţiri protectoare de NiO.

Reacţionează la cald cu halogenii formînd halogenurile respective. Faţă de fluor (lichid sau gazos) nichelul compact este rezistent pînă la 600°, datorită unei pelicule subţiri invizibilă, aderentă, de fluorură de nichel, care îl apără de o fluorurare ulterioară. De aceea este folosit de cele mai multe ori în lucrări cu fluor lichid sau gazos sub presiune. De asemenea rezistă în curent

de clor uscat pînă la 500°, deoarece la 260° pînă la 300° se acoperă cu un strat foarte fin de $NiCl_2$ care îl protejează.

Și față de bromul lichid uscat nichelul compact sau pulbere este stabil la temperatura obișnuită; numai la cald reacționează cu formare de $NiBr_2$. În schimb nichelul chiar în stare compactă este atacat la temperatura obișnuită de iod, fie în stare solidă, vapori sau soluție în alcool, în prezență de KI, cu formare de NiI_2.

La cald reacționează cu sulful, seleniul și telurul, dînd compușii respectivi.

Nichelul este stabil față de acizii halogenați gazoși uscați chiar la cald. Dacă în soluții diluate de acizi halogenați este destul de stabil la temperatura obișnuită, în schimb este atacat de acizii concentrați. Este atacat de acidul azotic concentrat, iar față de acid sulfuric este mai puțin stabil decît plumbul, sau aliaje de Ni—Cu.

Față de acid acetic este destul de stabil în absența aerului; stabilitatea scade însă cu concentrația acidului, temperatura și în prezența aerului.

Față de soluții concentrate de hidroxizi alcalini este stabil chiar pînă la 500°. În stare compactă este stabil față de hidroxizi alcalini, în stare topită, chiar pînă la 500°.

Deoarece este stabil aproape față de toate substanțele organice, ca și NaCl și spre deosebire de Cu, Sn și Zn, nu este toxic, nichelul este adesea folosit pentru pregătirea și păstrarea alimentelor (lapte, sucuri de fructe, oțet, unele băuturi alcoolice).

Întocmai ca și sărurile de crom și cele de nichel pot provoca o iritare a pielii, care în special, în secțiile de galvanizare pot provoca eczeme ce se tratează destul de greu. Dacă în primă fază această dermatită se observă numai pe părțile corpului care au venit în contact cu sărurile de nichel, în faza a doua se extinde pe întreg corpul. Astfel de accidente s-au observat și în fabricile în care nichelul este folosit drept catalizator (solidificarea grăsimilor) sau dacă se folosesc obiecte de nichel care stau timp îndelungat în contact cu pielea (ochelari, ceasuri, foarfeci de frizerie).

Combinația de nichel cea mai periculoasă este tetracarbonilul, cu o limită de toleranță de 0,001 ppm; sursa de pericol cea mai mare este volatilizarea acestei substanțe toxice la prepararea nichelului, după *procedeul Mond*. De aceea se impun măsuri severe de securitate și protecția muncii în instalațiile respective, tetracarbonilul de nichel fiind de cinci ori mai toxic decît monoxidul de carbon.

17.1.3.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Nichelul face parte dintre metalele cu cele mai multe întrebuințări în diferite domenii, datorită proprietăților sale fizice și în special chimice.

Astfel, datorită rezistenței sale la coroziune este folosit pentru fabricarea de obiecte diferite, în special piese de mașini și aparate pentru industria chimică (aliat cu Cr (21%) Fe(31%), Mo+Cu (8%) rezistente față de acizi la cald, ca și aliat cu cuprul — metalul Monel) ca și pentru acoperirea diferitelor obiecte de cupru, alamă sau de fier, prin depunerea electrolitică.

În stare fin divizată (nichel piroforic) obținut prin reducerea oxidului de nichel cu hidroxid la 300° sau prin tratarea aliajului de nichel-aluminiu cu o soluție de hidroxid de sodiu (care dizolvă aluminiul, rămînînd nichelul sub forma unei pulberi negre-piroforice (nichel Raney) este folosit pe scară largă, drept catalizator în reacții de hidrogenare (în special în cazul substanțelor organice care nu se combină direct cu hidrogenul molecular).

Însă în cantitatea cea mai mare nichelul este folosit la obținerea aliajelor care au o importanță tehnică deosebită.

Dintre aliajele folosite de mult timp fac parte acelea cu cupru, ca *nichelina* (20% Ni), *constantan* (40%) pentru rezistențe electrice. În același scop sînt folosite manganinul (4% Ni, 12% Mn, 84% Cu) și sîrma de crom-nichel (60% Ni și 40% Cr).

Un aliaj de Cu—Ni—Zn, cu 10—20% Ni, este argentanul sau alpacaua, care se folosește pentru fabricarea de obiecte casnice.

O importanță tehnică deosebit de mare o are nichelul în aliajele de fier, unde pe lîngă rolul de a mări rezistența și reziliența (oțeluri de construcție), mai conferă și unele proprietăți deosebite (oțeluri antiacide și refractare, aliaje pentru magneți permanenți).

17.1.3.5. **COMBINAȚIILE NICHELULUI**

Nichelul formează compuși în stările de oxidare I^-, O, I, II, III și IV. Dintre stările inferioare de oxidare, compușii cei mai numeroși, în general combinații complexe, sînt acei cu Ni°. De altfel și în starea de oxidare IV și chiar III, compușii cei mai stabili sînt compuși de coordinație. În starea de oxidare II nichelul formează serii vaste de compuși, aceasta fiind singura stare de oxidare importantă în ce privește chimia nichelului în soluții apoase.

17.1.3.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Și în sistemul $Ni—H_2$ trebuie făcută o deosebire între *adsorbție* și *absorbție*. Astfel *adsorbția hidrogenului* de către nichel constă în mai multe procese parțiale, care se suprapun și nu se poate delimita strict de *fenomenul de absorbție*, care se observă numai la temperaturi ridicate.

Literatura cu privire la această problemă este foarte bogată, însă trebuie luată în considerare cu atenție. Indicațiile autorilor se contrazic atît de des, încît cinetica adsorbției hidrogenului nu poate fi încă privită ca lămurită.

În general, adsorbția hidrogenului de către nichel decurge la început foarte repede și devine apoi tot mai lentă. Timpul necesar pentru stabilirea echilibrului la temperatura aerului lichid și la presiuni joase este scurt, crește însă la temperaturi mai ridicate și presiuni mai înalte, iar la ridicarea ulterioară a temperaturii scade iar.

Adsorbția fizică are loc numai la temperaturi foarte joase. Chemosorbția hidrogenului pe nichel trebuie să decurgă în general nemăsurabil de repede, dacă suprafața metalului nu este impurificată. Studiile de chemosorbție a hidrogenului pe nichel redus cu îngrijire, au arătat că prezența unor cantități

neînsemnate de vapori de grăsime sau de mercur, din aparatele de măsură, micşorează considerabil viteza de adsorbţie şi condiţionează o adsorbţie ulterioară. Un efect asemănător se observă şi în cazul unei reduceri incomplete a oxidului.

Unele efecte observate în cazul studiului cineticii de adsorbţie se explică prin ipoteza diferitelor stări de adsorbţie. Hidrogenul va fi mai întîi fixat sub formă de molecule chemosorbite care în continuare, pînă la stabilirea unei stări de echilibru se disociază, cu o viteză ridicată, în atomi. Iniţial aceştia sînt aranjaţi compact, mai tîrziu însă, (mai repede prin ridicarea temperaturii), difuzează separat, cînd repartiţia uniformă pe întreaga suprafaţă corespunde unui minim de energie potenţială. Activitatea superficială pentru adsorbţie ulterioară va fi micşorată progresiv. Acoperirea la temperaturi mai ridicate conduce astfel la o otrăvire a suprafeţii totale, în sensul că în acest caz, atomii repartizaţi destul de uniform, îngreunează adsorbţia primară suplimentară de molecule de hidrogen, cît şi disocierea lor şi difuzarea separată a atomilor rezultaţi. Părerea generală este că, la temperaturi nu prea ridicate, hidrogenul chemosorbit se găseşte sub formă atomică şi mai cu seamă este legat covalent. Rezultatele cercetărilor magnetice şi electrice au fost interpretate, în parte, în sensul că atomul de hidrogen chemosorbit interacţionează electronic numai cu un atom de nichel.

Solubilitatea hidrogenului în nichelul solid şi topit este direct proporţională cu rădăcina pătrată a presiunii hidrogenului; solubilitatea variază aproape linear cu temperatura, însă este foarte mică (1,50 mg/100 g metal la 1400°). Mult mai mare este conţinutul de hidrogen, în probele de Ni, care au fost preparate prin pulverizarea catodică a nichelului în atmosferă de hidrogen sau prin dizolvarea aluminiului cu hidroxid alcalin din aliajele de Ni—Al *(nichel Raney)*.

Soluţii solide stabile, cu conţinut mic de hidrogen, rezultă nu numai prin acţiunea hidrogenului asupra nichelului, dar şi atunci cînd odată cu depunerea de nichel rezultă şi hidrogen. Cantitatea mică de hidrogen nu determină nici o schimbare a constantei reţelei, atomii de hidrogen fiind probabil în interstiţii. Pentru compoziţia $NiH_{0,6}$ se păstrează reţeaua cubică cu feţe centrate a nichelului; această structură ar trebui să existe şi la compoziţia $NiH_{0,7}$. Studiile roentgenografice au condus la o constantă de reţea cu aproximativ 6% mai mare decît la nichelul pur (a = 3,72 Å). Din determinările de difracţie de electroni şi de neutroni s-au găsit valorile 3,70, respectiv 3,717 Å.

Descompunerea fazei $NiH_{0,7}$ începe la 0°; la temperatura obişnuită, această descompunere se poate constata net după 2—3 ore, descompunerea completă durînd mai mult de 40 ore. La 100° descompunerea nu durează decît 1—2 ore. Pînă în prezent nu s-au obţinut hidruri de nichel cu compoziţie stoichiometrică în sistemul Ni solid sau lichid — H_2 ca fază gazoasă.

Se menţionează în literatură compusul NiH pus în evidenţă spectroscopic ca moleculă, sau ca produs de descompunere termică al hidrurii NiH_2 (obţinută în stare impură din reacţia între $NiCl_2$ şi C_6H_5MgBr în soluţie eterică, în prezenţă de hidrogen). După alte cercetări s-ar forma NiH_4 şi nu NiH_2. Dar după cercetările mai noi se pare că nu există aceşti compuşi.

17.1.3.5.2. COMPUȘI CU OXIGENUL

Nichelul formează cu oxigenul compusul NiO, al cărui domeniu de omogenitate nu este încă precis delimitat. Se pare că acesta ar fi de la $NiO_{0,98}$ la $NiO_{1,32}$).

În literatura mai veche se menționează și suboxizi ca Ni_2O, însă determinările roentgenografice au stabilit că este vorba de amestecuri de nichel și NiO cu compoziție variabilă. De asemenea informațiile cu privire la existența unor oxizi ca Ni_2O_3, NiO_2 sau Ni_3O_4, sau a unor compuși cu o compoziție oarecare între NiO și NiO_2 sînt contestate prin lucrările mai noi.

Astfel prin încălzirea compusului $Ni(NO_3)_2$ nu se obțin Ni_2O_3, NiO_2 sau Ni_3O_4. La temperaturi mai joase (250°) descompunerea termică este incompletă; la descompunerea completă, conținutul maxim de oxigen corespunde la compoziția $NiO_{1,32}$, care nu poate fi depășită, deci nu pot fi obținuți oxizi de tipul $NiO_x(x > 1,32)$. De asemenea determinările analitice, roentgenografice și magnetice privind descompunerea compusului $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (de la 20° pînă la 400°, în cuptor deschis și în vid), nu au adus nici o indicație cu privire la formarea acestor oxizi de nichel, ci mai întîi ar rezulta săruri bazice și final NiO.

Oxidul de nichel (II), NiO, se găsește în natură ca mineral *(bunzenit)*, sub formă de cristale octaedrice de culoare verde închis. Metodele obișnuite de preparare constau în oxidarea nichelului la cald, în aer (în cazul cînd nichelul este sub formă de foiță, se obține un compus cu compoziția $Ni_{0,9967}O$) sau în curent de oxigen, sau prin descompunerea termică a hidroxidului în aer la 1050° (deoarece la temperaturi mai joase produșii obținuți conțin încă oxigen în exces) sau a sărurilor de nichel (carbonat, azotat, sulfat). Monocristale de NiO se pot obține prin topirea pulberii de nichel în flacără oxihidrică, folosind un exces de oxigen (topire la 1600—1700° și cristalizare la 200°, cînd se obțin cristale lungi de 47 mm și 17 mm diametru).

Deasupra temperaturii Néel ($\Theta_N = 250°$) monooxidul de nichel cristalizează într-o rețea tip NaCl (a = 4,176 Å). Sub Θ_N rețeaua este deformată ușor romboedric (adevărata simetrie ar trebui să fie ortorombică). Rețeaua oxidului constă din ioni de Ni și de oxigen dintre care probabil nici unul nu are exact două sarcini elementare. Astfel coeziunea rețelei nu se bazează pe forțe electrostatice, adică în NiO nu există o legătură pur ionică.

După metoda de preparare (materia primă, temperatura de calcinare, presiunea oxigenului) rămîne goală în rețeaua oxidului o fracțiune mai mică sau mai mare din locurile ocupate de nichel. Concentrația vacanțelor poate fi de 0,001 pînă la 0.1%. Abaterea de la compoziția stoechiometrică nu provine deci de la un exces de oxigen, ci de la un deficit de nichel. Deci mai corect ar fi formularea $Ni_{1-\delta}O$ și nu $NiO_{1+\varepsilon}$.

Acest oxid este un conductor de tip p. Sub ~ 250° este antiferomagnetic.

Din cercetările de spectroscopie de masă rezultă că NiO se disociază între 1282° și 1437°, într-o fază de vapori cu ioni Ni^+, NiO^+, O_2^+ și O^+ cu formarea unui rezidiu solid, care pe lîngă o soluție de Ni în NiO, mai conține și nichel metalic.

Oxidul de nichel este redus la cald de către hidrogen; temperatura la care începe reacția depinde în special de modul de preparare (200° pentru cel

obținut prin calcinarea sulfatului, 230° pentru NiO obținut prin calcinarea azotatului la 1100°, 270° pentru reducerea monocristalelor).

În atmosferă de oxigen, absoarbe oxigen repede, completîndu-se vacanțele din rețea și se înegrește.

Reacționează cu fluorul și clorul la cald, trecînd în halogenurile respective.

La cald este redus la metal de către cărbune sau monooxid de carbon. Este de asemenea, redus de sodiu la 250° sau magneziu la 600°.

Prin încălzire cu $\gamma-Al_2O_3$ și Fe_2O_3 rezultă spinelii $NiAl_2O_4$, respectiv $NiFe_2O_4$.

Oxidul de nichel se dizolvă în HNO_3 concentrat și H_2SO_4 concentrat la cald. În HCl diluat se dizolvă cu atît mai ușor, cu cît a fost mai puțin calcinat la preparare.

Hidroxizi și acvooxizi de nichel. În afară de $Ni(OH)_2$, în literatura mai nouă sînt descriși și compușii: $4\,Ni(OH)_2 \cdot NiOOH$, cu conținutul variabil de apă, $Ni_3O_2(OH)_4$, $\alpha-$, $\beta-$ și $\gamma-NiO(OH)$. Compusul $NiO_2 \cdot xH_2O$ nu a fost izolat în stare pură.

Hidroxidul de nichel, $Ni(OH)_2$ este cunoscut, sigur numai într-o singură modificație. Se prepară în general, prin precipitarea soluțiilor apoase ale sărurilor de nichel cu hidroxizi alcalini, în mic exces, în absență de bioxid de carbon și spălare cu apă (fără CO_2) prin agitare și decantare pînă cînd atît precipitatul cît și apa de spălare nu mai conțin ionii alcalini sau anionii sării de nichel. Prin ședere precipitatul verde voluminos cu aspect gelatinos devine cristalin. Precipitatul este uscat întîi pe H_2SO_4 în vid și apoi este încălzit la 200°.

În stare foarte pură se obține din săruri de nichel (solubile în alcool metilic, etilic) în soluții apoase prin precipitare cu hidroxid de potasiu la $pH > 12,5$. După spălare și uscare, impuritățile sînt extrase cu solvenți organici, în special alcool metilic sau etilic.

Hidroxidul de nichel are o structură stratificată de tipul CdI_2 (modificația I); este o substanță paramagnetică. Prin încălzire hidroxidul pierde apă și trece în oxid. Este ușor solubil în acizi, ca și în soluții apoase de amoniac, datorită formării de amine complexe.

S-a considerat că în transformările de la $Ni(OH)_2$ la $\beta-NiO(OH)$ ar exista faza $\beta' - NiO_x(OH)_{2-x}$ în care $x = 0$ pînă la 1, care se obține prin oxidarea cu hipocloriți, hipobromiți sau peroxidisulfat alcalin a hidroxidului de nichel proaspăt precipitat sau prin adăugarea unei soluții apoase a unei sări de nichel (de exemplu, $NiSO_4$) la o soluție alcalină de hipoclorit sau hipobromit.

Compusul $4Ni(OH)_2 \cdot NiO(OH)$ al cărui conținut de apă depinde de metoda de preparare, se obține prin oxidarea incompletă a sărurilor de nichel în soluție alcalină. În stare pură se obține dintr-o soluție de $NiCl_2$ (0,1 m), la 70° prin adăugare de NaOH (cu 10% exces față de necesarul pentru precipitarea Ni^{2+}) și brom (0,40—0,47 echivalent de brom per Ni^{2+}) sau pe cale electrolitică (electrolizînd o soluție de $NiSO_4$ în prezență de acetat de sodiu) între 70° și 80°.

Substanța de culoare albastră-neagră există în două modificații: una cu o rețea hexagonal-romboedrică, analogă $CdCl_2$, în care $NiO(OH)$ este in-

tercalat neordonat în straturi intermediare, între straturile romboedrice ordonate ale $4Ni(OH)_2$ și a doua de tip CdI_2 (modificația II), în care ionii Ni^{3+} și O^{2-} sînt repartizați statistic în nodurile rețelei hexagonale ordonate ocupate de Ni^{2+} și OH^-.

Compusul $Ni_3O_2(OH)_4$ ($NiO_{1,33} \cdot aq$) se obține fie prin oxidarea hidroxidului de nichel cu oxidanți puternici (hipoclorit, hipobromit sau peroxidisulfat), fie prin precipitare cu hidroxizi în prezență de oxidanți și anume adăugînd o soluție a unei săruri de Ni (azotat sau sulfat) la o soluție care conține cantitatea teoretică de oxidant și un exces de hidroxid alcalin. Precipitatul spălat cu apă caldă, (fără CO_2) și apoi decantat la centrifugă (pînă cînd apa de spălare și precipitatul nu mai conțin ioni alcalini sau anionul sării de nichel) este apoi uscat pe H_2SO_4. Toate operațiile trebuie să fie efectuate în absență de CO_2.

Pentru acest compus s-au propus trei structuri diferite. Una stratificată, asemănătoare compusului $4Ni(OH)_2 \cdot NiO(OH)$. O a doua structură stratificată rombic deformată și a treia de tip CdI_2 analogă hidroxidului $Ni(OH)_2$.

Acest compus are o culoare neagră strălucitoare, cu o nuanță brunăbronz.

Din valoarea pozitivă a *constantei Weiss* s-a tras concluzia că în rețea are loc o cuplare feromagnetică a atomilor de Ni,. Prin încălzire la 140° se descompune după reacția:

$$2Ni_3O_2(OH)_4 \longrightarrow 6NiO + 4H_2O + O_2$$

Compusul este insolubil în apă și hidroxizii alcalini, dar se dizolvă în H_2SO_4 diluat.

Oxohidroxidul $NiO(OH)$, care mai este formulat ca $NiO_{1.5}\ aq$ sau $Ni_2O_3 \cdot \cdot H_2O$ există în trei modificații care sînt caracterizate ca α—, β— și γ — NiO—(OH) (*Me Ewen*, 1971).

Dacă α— și β—NiO(OH) se obțin prin oxidarea soluțiilor apoase ale sărurilor complexe de exemplu $K_2[Ni(CN)_4]$, a unor săruri simple (sulfat sau azotat) sau a hidroxidului de nichel cu agenți oxidanți puternici (hipocloriți, hipobromiți, peroxidisulfați alcalini) în anumite condiții, cealaltă modificație (γ) se obține prin topirea unui amestec de Na_2O_2 și NaOH, în creuzet de nichel ($NiO_{1,499} \cdot 1.15\ H_2O$. Se poate oxida nichelul și cu K_2O_2, iar din produsul de reacție prin hidroliză se obține γ — NiO(OH).

Toate trei modificații au structuri stratificate.

Prin încălzire în vid la 115° β—NiO(OH) pierde oxigen și se transformă în $Ni_3O_2(OH)_4$.

γ—NiO(OH) (cu compoziția $Ni_2O_{3,48} \cdot 2,28\ H_2O$) este stabil încă la 110°, însă începe să cedeze oxigen pînă ajunge la compoziția $Ni_2O_{3,30} \cdot 2,28H_2O$, iar la 150° se formează NiO.

Dioxidul de nichel hidratat, $NiO_2 \cdot aq$ nu a putut fi obținut niciodată în stare pură deoarece se descompune ușor. Prin oxidarea soluției apoase a unei săruri de nichel la 0°, cu brom, în mediu de KOH, se obține un produs

cu compoziția $NiO_{1,907} \cdot aq$. Prin oxidare cu NaOCl în mediu alcalin se obține numai $NiO_{1,741} \cdot aq$.

Este un produs negru, roentgenamorf; informațiile cu privire la conținutul de apă nu sînt sigure.

17.1.3.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL ȘI TELURUL

Compușii cu sulful. Studiile efectuate în sistemul Ni—S au condus la stabilirea următoarelor faze: α (cristale mixte foarte bogate în Ni), $\beta(Ni_{3\pm x}S_2)$, $\beta'(Ni_3S_2)$, $\gamma(Ni_6S_5)$, $\gamma'(Ni_7S_6$ sau $Ni_9S_8)$, $\delta(Ni_{1-x}S)$, care corespunde la modificația de temperatură ridicată β—NiS și δ'(NiS) care corespunde la modificația de temperatură joasă γ—NiS, $\varepsilon(Ni_3S_4)$ și $\zeta(NiS_2)$.

Faza β cu compoziția $Ni_{3\pm x}S_2$ cristalizează din topituri cu 21,5 — 29,8% S (în greutate). La 554° trece în modificația stabilă la temperatura obișnuită (β').

Faza β' (Ni_3S_2) se găsește în natură ca mineral (Heazlewoodit). Rezultă ca produs intermediar la prelucrarea minereurilor de nichel în vederea obținerii nichelului (v. pag. 1143). Această sulfură se obține prin încălzirea pînă la topire a unui amestec stoichiometric de nichel și sulf în tubușoare de cuarț, în vid. Temperatura optimă este de 900°, iar durata de 24 de ore. Pentru omogenizare preparatul este sfărîmat și încălzit din nou timp de 5 ore, la 1100°, în vid.

Se mai poate prepara prin reacția între NiO și sulf întîi la 200°—525°, pînă cînd produsul conține aproape cantitatea teoretică de sulf și apoi se încălzește la 400° în tub închis, cu cantitatea de sulf care îi mai lipsește. Reducerea sulfatului de nichel la Ni_3S_2 are loc în curent de hidrogen la 300°—340°.

Trinichelodisulfura este deci dimorfă.

Modificația de temperatură joasă (faza β' a sistemului Ni—S are o rețea romboedircă. În romboedrul elementar centrat, aproape cubic, format din atomi de sulf, fiecare atom de sulf este înconjurat de 6 atomi de nichel; în jurul fiecărui atom de nichel, 4 atomi de sulf formează un tetraedru deformat, în care unghiul format de două legături Ni—S este de 127° (fig. 17.5).

Modificația de temperatură ridicată (faza β) a sistemului Ni—S, a fost confirmată și prin determinări de raze X la temperatură ridicată. Această fază are o structură tetragonală sau pseudotetragonală. Prin răcire bruscă nu poate fi obținută în stare metastabilă la temperatura obișnuită.

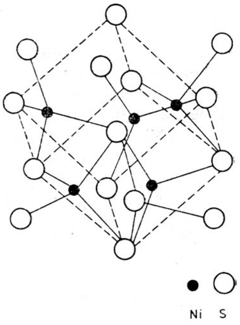


Fig. 17.5. Structura cristalină a compusului Ni_3S_2 (β')

Trinichelodisulfura obținută din elemente prin topire are o culoare galbenă-bronz și prezintă aceleași efecte de polarizare ca și mineralul *Heazlewoodit*. Este un conductor metalic. La temperatură ridicată este redusă de hidrogen la nichel și formare de H_2S. Prin încălzire în atmosferă oxidantă, abia la 500°

se observă variații de greutate; din studiile de analiză termică diferențială rezultă că prin prăjirea acestei sulfuri se formează $NiSO_4$ și NiO. Efectul exoterm măsurat la 690° este atribuit reacției:

$$Ni_3S_2 + 5NiSO_4 + O_2 \longrightarrow 8NiO + 7SO_2$$

În stare fin pulverizată Ni_3S_2 este descompusă complet de către o soluție de H_2SO_4 10%; la fierbere, o soluție apoasă de amoniac 25% o dizolvă încet și incomplet.

Sulfurile Ni_6S_5 și Ni_7S_6, care după unii autori ar aparține domeniului de omogenitate al fazelor γ și γ' a sistemului Ni—S se pot prepara, ca și Ni_3S_2, din elemente în cantitățile stoichiometrice respective.

Sulfura Ni_6S_5 rezultă și prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra trinichelodisulfurii (Ni_3S_2) la temperatură ridicată.

Celălalt compus Ni_7S_6 se formează la temperatură ridicată din $NiSO_4$ și H_2S.

Studiile de raze X au confirmat existența a două modificații, una de temperatură ridicată și alta de temperatură joasă de compoziție Ni_7S_6, fără însă a aduce lămuriri în ce privește structura.

Monosulfura de nichel, NiS, se găsește în natură ca milleriță, care are o rețea romboedrică. Pe baza condițiilor de formare, al aspectului microscopic și a solubilității în acizi, există două modificații diferite β— și γNiS, precum și o formă amorfă (αNiS).

Modificația β corespunde fazei δ (modificația de temperatură înaltă), iar γ—NiS fazei δ' a sistemului Ni—S (modificația de temperatură joasă). Aceasta din urmă este modificația stabilă la temperatură obișnuită. În absența aerului rezultă în soluție alcalină forma α, relativ stabilă în aceste condiții.

În soluție acetică însă se transformă întîi în βNiS și apoi în γ NiS, astfel că precipitatele de α—NiS și β—NiS sînt totdeauna impurificate cu modificația stabilă γ—NiS, însă în soluție fierbinte, de o anumită aciditate, se obțin în stare pură. Solubilitatea în acizi scade considerabil de la α—Ni S$\rightarrow$ $\rightarrow\beta$—NiS$\rightarrow\gamma$NiS.

Prin încălzirea timp de 6 ore, la 900° în tubușor în vid a unui amestec stoichiometric de nichel și sulf se formează β—NiS. Prin măcinarea amestecului stoichiometric, în vid, sub 360°, se formează γ—NiS pură, iar deasupra temperaturii de 430° β—NiS *pură*.

β—NiS se poate prepara prin calcinarea trinichelodisulfurii (Ni_3S_2) sau prin încălzirea produsului $NiS_{1,95}$ la 400° — 500°, în vid (10^{-5} torr).

Modificația γ—NiS, pură cu compoziția $Ni_{1,0}S$ se obține din oxid de nichel și sulf (în exces) prin încălzirea la 530°—580° prin refluxare mai mult timp (cîteva săptămîni), îndepărtarea excesului de sulf prin încălzire în curent de heliu, recoacere la 400°, în vid, timp de 3 ore și răcire lentă la temperatura camerei.

γ — NiS are o rețea romboedrică (tip milleriță) iar β — NiS o structură hexagonală de tip NiAs.

Trinicheltetrasulfura, Ni_3S_4, se găsește în natură ca mineral, *polydymit*, sau ca un component preponderent în mineralul *violarit* ($FeNi_2S_4$).

Această sulfură se formează foarte încet din elemente, fie prin încălzirea îndelungată (8 luni) la 300° a amestecului stoichiometric, fie prin măcinare lentă la cald.

În stare aproape pură roentgenografic, rezultă prin fierbere timp de o oră, sub agitare, prin trecerea unui curent de aer în soluția mumă, a compusului $Ni(SH)_2$ proaspăt format, în soluție apoasă diluată din $Na_2S_2O_3$ și $NiSO_4$ în exces.

Acest compus are o structură cubică cu fețe centrate, tip Co_3S_4 (spinel). La 347° se descompune în NiS_2 și $Ni_{1-x}S$.

Faza $Ni_{1-x}S$ ($0,00 < x \leqslant 0,05$ la 697°) este stabilă numai deasupra temperaturii de 382° și are o structură tip NiAs.

Disulfura de nichel, NiS_2, (faza ζ a sistemului Ni—S) se găsește în natură ca mineral, *vaesit* (NiS_2) precum și ca un component preponderent al mineralului *bravoit* $(Ni, Fe)S_2$. Se poate prepara din amestecul stoichiometric al elementelor, prin reacție în fiolă de sticlă, într-o topitură de LiCl—KCl, la 400° ± 4° timp de 200 de ore sau prin măcinarea elementelor la 210°, în condițiile descrise în cazul compusului Ni_3S_2.

O altă metodă se bazează pe reacția dintre NiS și S în raport stoichiometric, la 500° — 600° și apoi calcinarea de mai multe ori la temperatură pînă la 800°, timp de 100 ore, a produsului de reacție, măcinat (de fiecare dată).

Disulfura este de culoare cenușie. Determinările roentgenografice au condus la o structură cubică cu fețe centrate, de tip pirită (a = 5,682 Å) iar determinările de conductivitate au arătat că are proprietăți semiconductoare.

Descompunerea termică a disulfurii a fost studiată prin analiză termică diferențială, în atmosferă de azot, cînd rezultă β—NiS.

La temperatură ridicată este redusă de hidrogen la monosulfură:

$$NiS_2 + H_2 \rightleftharpoons NiS + H_2S$$

Chiar în stare uscată se descompune treptat la aer cu degajare de SO_2.

În literatură se mai menționează sulfura neagră NiS_3, care se formează din acetat de nichel și H_2S_3, în anumite condiții și este stabilă la rece și în absență de umiditate.

O altă sulfură este NiS_4, preparată din NiS_2 și sulf, în raport stoichiometric, la 200°—900°, în tubușor de cuarț în vid, însă studiile roentgenografice ca și cele texturale au condus numai la observarea structurii NiS_2, fără nici o intercalare de sulf în rețea.

Compușii cu seleniul. Diagrama de stare a acestui sistem a fost stabilită pe bază de studii termoanalitice, microscopice, roentgenografice și de măsurători de conductivitate electrică. Deși solubilitatea seleniului în nichel este mică, totuși constanta rețelei cubice a nichelului devine mai mare prin intrarea seleniului.

Combinația cea mai bogată în nichel este Ni_3Se_2. După unii autori (*Kuznețov* și alții, 1961) ar mai exista și o modificație de temperatură înaltă (β—Ni_3Se_2) care nici prin răcire bruscă nu este stabilă și trece în modificația α. Totodată s-ar mai forma la $\sim$ 670° și faza Ni_6Se_5 care ar avea o structură

hexagonală; faza observată sub 397° și considerată ca $Ni_{21}Se_{20}$ este probabil identică cu NiSe, modificația tip millerită. Pe baza studiilor roentgenografice și magnetice (*F. Gronwald* și *E. Iacobsen*, 1956) stabilesc că, în domeniul de la 50–57% atomice Se, există o singură fază NiSe cu domeniul de omogenitate de la $NiSe_{1,02}$ la $NiSe_{1,30}$. Pentru același domeniu *Hiller* și *Wegener* (1960) indică existența a două faze: NiSe și Ni_3Se_4 ($NiSe_{1,33}$), iar între acestea o serie continuă de soluții solide.

O altă fază este $NiSe_2$ al cărui domeniu de omogenitate se extinde de la $NiSe_{1,95}$ – $NiSe_{2,00}$.

În majoritatea cazurilor aliajele Ni–Se au fost preparate prin topirea elementelor în fiole de cuarț, la temperaturi între 225°–250° în vid (puțin deasupra punctului de topire al seleniului, 220°). În funcție de compoziție se obțin produși de sinterizare de culoare verde cenușie pînă la negru. Produșii astfel preparați pot fi apoi încălziți pînă la 600° în fiole de sticlă, fără nici o măsură de precauție. Pentru toate compozițiile între NiSe și $NiSe_2$ s-a observat un slab paramagnetism.

Atît NiSe cît și $NiSe_2$ prezintă o conductivitate metalică.

Trinichelodiseleniura, Ni_3Se_2, a fost preparată prin încălzirea elementelor (raportul atomic = 3 : 2) la 350°–400° în fiole de cuarț, în vid și răcire bruscă.

Din studiile roentgenografice rezultă că totalitatea liniilor din roentgenogramă pot fi atribuite unei rețele romboedrice (pseudocubice). Este izostructurală cu Ni_3S_2.

Distanțele interatomice cele mai scurte sînt:

$$Se \longleftrightarrow Se = 3{,}48\ Å,\ Ni \longleftrightarrow Ni = 2{,}57\ Å,\ Se \longleftrightarrow Ni = 2{,}36\ Å.$$

În rețeaua trinichelodiseleniurii hexagonale, fiecare atom de seleniu este înconjurat de 6 atomi de nichel, iar fiecare atom de nichel se află în mijlocul unui tetraedru deformat de atomi de seleniu. Din distanțele interatomice, autorii care au studiat structura, conchid asupra unui caracter preponderent covalent al legăturii.

La 597° trece într-o formă cubică, cu un domeniu de omogenitate larg ($Ni_{2,7}Se_2$– $Ni_{3,1}Se_2$). Totuși prin răcire între 557° și 527° se observă o formă metastabilă a Ni_3S_2 care poate fi stabilizată printr-o substituție parțială a nichelului cu Fe sau Co sau a seleniului cu telur. Toate modificațiile seleniurii Ni_3Se_2 prezintă conductivitate metalică.

Monoseleniura de nichel, NiSe, se prepară din nichel foarte pur și seleniu 99,983% (cu 0,01% S), în cantități stoichiometrice, prin topire în tub de sticlă în vid, și răcind încet produșii, după ce au fost supuși unor recoaceri la diferite temperaturi. Există sub trei modificații, care se pot obține astfel prin precipitare în mediu de gaz inert:

α–NiSe din soluții apoase neutre ale sărurilor de nichel cu $(NH_4)_2Se$.

β–NiSe din soluție acetică de acetat de nichel cu H_2Se.

γ–NiSe din soluție sulfurică de sulfat de nichel cu H_2Se. Se obține numai sub 32° alături de β–NiSe și Ni_3Se_2 (care poate fi separată prin fierbere cu HCl *conc.*).

α—NiSe este amorfă și destul de instabilă

β—NiSe are o rețea hexagonală de tip NiAs.

γ—NiSe a putut fi pusă în evidență numai prin difracție de electroni deoarece în timp scurt (cîteva ore) trece în modificația β. Are o rețea romboedrică de tip milleriță.

Fazele $NiSe_{>1,00}$ — $NiSe_{1,33}$ produși cu compoziție cuprinsă între aceste limite au fost obținuți prin topirea la 950° — 1050° a unor cantități calculate de nichel și seleniu, în fiole de cuarț care apoi au fost răcite, măcinate și încălzite 5 zile la 550°, iar final răcite încet în interval de două zile. Din determinările roentgenografice s-a constatat că structura NiAs se păstrează pînă la compoziția $NiSe_{1,20}$, însă încă de la compoziția $NiSe_{1,10}$ se observă numeroase linii suplimentare de o intensitate mai mică, care indică o suprastructură. Determinările pe monocristale de compoziție $NiSe_{1,15}$ indică o suprastructură rombică. La un conținut de seleniu mai mare decît $NiSe_{1,20}$ apare o rețea monoclinică cu axa *c* dublă.

Faza Ni_3Se_4 are o rețea monoclin-prismatică. Distanțele interatomice cele mai scurte sînt: Se $\longleftrightarrow$ Se = 3,33, Ni $\longleftrightarrow$ Ni = 2,61, Se $\longleftrightarrow$ Ni = 2,47Å Structura este în legătură strînsă cu β—NiSe (tip NiAs) la care însă spre deosebire de aceasta tot a patra poziție a nichelului rămîne neocupată și are loc o deformare a rețelei.

La temperaturi și presiuni ridicate s-a observat o structură trigonală, probabil de tip $Cd(OH)_2$ — NiAs.

Diseleniura de nichel, $NiSe_2$, se prepară din elemente prin încălzire la 800° într-o fiolă de cuarț, în care s-a făcut vid, apoi supuse unei recoaceri la 400°; după măcinare pulberea cenușie este recoaptă la 400° timp de o săptămînă într-o nouă fiolă. În caz că se constată prezența unei cantități mici de seleniu nereacționat, atunci se încălzește încă o săptămînă la 550°, este din nou măcinată, o săptămînă recoaptă la 300° și apoi răcită la temperatura obișnuită, în interval de o săptămînă.

Diseleniura are o rețea cubică de tip pirită (a = 5,9604 Å, Z = 4). Distanțele interatomice sînt: Ni $\longleftrightarrow$ Se = 2,49, Se $\longleftrightarrow$ Se = 2,40 Å. Diseleniura este metalică, cu un paramagnetism aproape independent de temperatură.

Compușii cu telurul. Sistemul Ni—Te a fost studiat de Barstad și colaboratori, ca și de Ettenberg și colaboratori.

Metoda generală de obținere constă în topirea amestecurilor de nichel și telur, sub formă de pulbere, în tubușoare de cuarț, în vid, urmată de un tratatment termic și o răcire bruscă de la 800°.

După ultimele cercetări ar exista fazele:

$$Ni_{1+p}Te_2,\ Ni_{0,9}Te,\ Ni_4Te_3 \text{ și } Ni_{3+x}Te_2$$

Faza $Ni_{1+p}Te_2$, cu o structură hexagonală de tipul $Cd(OH)_2$—NiAs are un domeniu foarte larg de la p = 0,0 la p = 0,83. După unele indicații, la presiuni foarte înalte a fost preparată o modificație de tip pirită a fazei $NiTe_2$.

Faza $Ni_{1+p}Te_2$ este metalică cu un paramagnetism independent de temperatură.

Produșii cu compoziția NiTe sînt amestecuri de $Ni_{0,9}Te$ hexagonală și faza Ni_4Te_3. Această ultimă fază este ortorombică la temperatura obișnuită și hexagonală deasupra temperaturii de 717°; la 817° se descompune în $Ni_{0,9}Te$ și $Ni_{3-x}Te_2$ cubică.

Faza cubică $Ni_{3\pm x}Te_2$ care este stabilă peste 767°, are un domeniu de omogenitate larg ($Ni_{2,6}Te_2—Ni_{3,2}Te_2$) și este izostructurală cu sulfura și seleniura respectivă.

Fazele $Ni_{3+x}Te_2$ și Ni_4Te_3 sînt metalice cu un paramagnetism slab.

17.1.3.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL ȘI ANTIMONIUL

Compușii cu azotul. Studiile făcute pe filme pure de nichel, în atmosferă de azot, au arătat că între 20° și —183°, în vid, (10^{-3} —10^{-2} Torr) nu are loc o chemosorbție (ci numai la —196°). La —183° (1.10^{-2} Torr) jumătatea din cantitatea de azot este adsorbită reversibil, iar cealaltă jumătate ireversibil, dar la temperatura obișnuită este totuși complet cedată.

În ce privește solubilitatea azotului în nichel la temperatură ridicată s-a constatat că azotul nu se dizolvă nici la 1600° în nichel topit.

Cercetările cu privire la reacția dintre nichel și azot la temperatură ridicată, au arătat că nu se formează nici o azotură, chiar dacă nichelul este sub formă de film subțire sau fin divizat (prin descompunerea tetracarbonilului), iar azotul sub presiune de 100 atm.

Se menționează însă că prin bombardarea cu ioni de *aer* (10—12 kv și 0,25 mA) a unor straturi subțiri (400—500 Å) de nichel (evaporate în vid) s-a pus în evidență, prin difracție de electroni, transformarea (în cîteva minute) a rețelei cubice centrate a nichelului în rețeaua hexagonală a azoturii Ni_3N (*JJ. Trillat* și alții, 1957).

În literatura de specialitate figurează azoturile Ni_4N, Ni_3N și Ni_3N_2, care se obțin, fie din reacția între nichel și amoniac, fie prin descompunerea unor compuși ai nichelului.

Azotura, Ni_4N, se formează prin acțiunea amoniacului uscat la 230°, asupra unor straturi de nichel poli- sau monocristalin depuse pe NaCl. Așa cum s-a dovedit prin determinări de difracție de electroni, are loc mai întîi o lărgire a rețelei nichelului datorită intrării azotului și apoi rezultă o suprarețea cubică cu fețe centrate, care a fost atribuită compusului Ni_4N.

După alt autor (*N. Terao*, 1960) ar mai rezulta și o formă tetragonală, celula tetragonală formîndu-se din două celule elementare ale formei cubice, prin contracție de-a lungul axei c.

Azotura Ni_3N, rezultă prin încălzirea azoturii Ni_4N în vid (3.10^{-4} Torr), ca și prin descompunerea la 362°, în vid, (10^{-3} Torr) a compusului $Ni(NH_2)_2 \cdot 2NH_3$. Se mai formează prin acțiunea amoniacului asupra nichelului la cald. Astfel, în stare pură, se prepară prin încălzirea la 445° în curent de amoniac a nichelului fin divizat (din tetracarbonil) într-o nacelă de Al_2O_3 în tub de cuarț. După răcire în curent de amoniac produsul de reacție este măcinat în major de agat și apoi supus acțiunii amoniacului în aceleași condiții.

Azotura Ni_3N este o pulbere cenușie-neagră cu aspect metalic. În ce privește structura cristalină, atomii de azot se află în centrul unui octaedru

de atomi de nichel, iar în jurul fiecărui atom de nichel sînt aranjați doi atomi de azot.

Azotura Ni_3N este *paramagnetică* și prezintă o conductivitate metalică.

Prin încălzire în vid, descompunerea începe la 290°, iar la 440° are loc în cîteva minute. La 250° hidrogenul începe să o reducă la nichel, iar la 350° reducerea este completă.

Apa o descompune treptat, cu formare de amoniac. La rece reacționează încet cu soluții 2n de HCl, H_2SO_4, HNO_3, la cald reacția are loc repede sau chiar energic.

Azotura, Ni_3N_2, s-ar forma după unii autori (*Watt* și *Davies*, 1948). prin descompunerea combinației $Ni(NH_2)_2 \cdot 2NH_3$ la 119°,3 în vid (10^{-3} Torr). La 360° se descompune în vid cu formare de Ni_3N și N_2.

Compușii cu fosfor. Din studiile de analiză termică și roentgenografice s-a stabilit diagrama de stare. În sistemul Ni—P ar exista următoarele faze: Ni_3P, $Ni_{\sim 2.55}$ $P(\alpha-Ni_5P_2)$, $\beta-Ni_5P_2$, $Ni_{12}P_5$, Ni_2P, Ni_5P_4, (sau Ni_6P_5), $Ni_{\sim 1,22}P$, NiP, NiP_2, NiP_3.

Fosfurile de nichel cu pînă la 34,2% at. P se prepară prin topirea pulberii de nichel cu fosfor roșu în tub de cuarț, în vid.

Topirea nichelului se poate face și în cuptor de înaltă frecvență în atmosferă de azot, iar cantitatea corespunzătoare de fosfor roșu se adaugă în porțiuni și apoi se răcește încet.

Aliajele de Ni—P se pot obține și prin electroliză în topitură din amestecuri de $NaPO_3$ și NiO, la care se adaugă NaF ca fondant. La catod (creuzet de cărbune) se separă după compoziția băii, aliaje cu un conținut de fosfor pînă la 30% (în greutate), care după ce sînt tratate cu o soluție apoasă foarte diluată de HCl, sînt spălate cu apă și alcool și apoi uscate în exsicator. Se pot folosi și amestecuri de P_2O_5 și NiO. Cantitatea și compoziția aliajelor care rezultă alături de nichelul metalic, depinde de procentul de NiO.

Aliajele de Ni—P se pot obține electrolitic și din soluții apoase, care conțin $NiSO_4$, $NiCl_2$, H_3PO_4 și H_3PO_3, respectînd anumite condiții atît în ce privește densitatea de curent, cît și conținutul în acid fosforic și acid fosforos (*I. Atanasiu* și colab. 1958).

Faza Ni_3P se prezintă sub formă de ace cenușii metalice. Cristalizează într-o rețea tetragonală centrată (a = 8,954, c = 4,386 Å. *Rundqvist* și colab. 1962). Este izomorfă cu Fe_3P, Mn_3P, Cr_3P, Mo_3P, V_3P, Ti_3P.

Este oxidată prin încălzire în aer și atacată de soluțiile apoase diluate de HCl, H_2SO_4, HNO_3.

Faza $Ni_{\sim 2,55}P$ sau Ni_5P_2 se mai poate obține și prin metoda folosită în cazul fazei NiP_3, variind cantitatea de fosfor. Produsul obținut pe cale electrolitică se prezintă sub formă de agregate de lamele hexagonale. Această fază este probabil polimorfă; pe cale roentgenografică s-a dovedit că domeniul de existență al fazei $\alpha-Ni_5P_2$ este sub 1025°. Existența unei faze $\beta-Ni_5P_2$ în domeniul ~ 1000°—1175° se bazează pe prezența unor linii slabe în roentgenograma unor probe răcite brusc cu compoziția $Ni_{2.60}P$, linii care nu au fost observate la niciuna din celelalte faze cunoscute.

În ce privește structura fazei $\alpha-Ni_5P_2$, aceasta nu a fost definitiv lămurită; ar putea fi trigonală sau hexagonală.

Această fază este slab feromagnetică. Se dizolvă încet într-o soluție apoasă de acid clorhidric la cald și este descompusă de soluțiile apoase de H_2SO_4 și NHO_3.

Faza $Ni_{12}P_5$ cristalizează cu o rețea tetragonală centrată (a = 8,646, c = 5,070 Å, c/a = 0,5864) și este slab feromagnetică.

Faza Ni_2P se mai poate prepara și prin reducerea ortofosfatului sau difosfatului de nichel (calcinate la 600°) cu hidrogen între 450° și 700°. Fiind faza cea mai greu solubilă în acizi, poate fi separată de celelalte aliaje Ni—P printr-o tratare adecvată cu acizi.

Se prezintă sub formă de cristale aciculare cenușii strălucitoare. Cristalizează într-o rețea hexagonală (a = 5,859, c = 3,382 Å, c/a = 0,5773). Această fosfură este oxidată de soluțiile apoase de acid azotic cu formare de ioni PO_4^{3-} și Ni^{2+}.

Faza Ni_5P_4 sau Ni_6P_5 se pare că este identică cu faza $NiP_{\sim 0,83}$, găsită de *Biltz* și *Heimbrecht* (1938). Se prezintă sub formă de cristale mici cenușii. Are o rețea hexagonală (a = 6,789, c = 10,986 Å, c/a = 1,618). Este stabilă pînă la 600° și destul de rezistentă față de acizi.

Faza $Ni_{\sim 1,22}P$, care se obține din pulbere de nichel și fosfor roșu prin recoacere (timp de 8 zile) la 800—900°, are un domeniu de existență între ~ 770° și 850°.

Faza NiP are o structură rombică (a = 6,052, b = 4,881, c = 6,890, Z = 8). Atomii de nichel formează lanțuri infinite în zig-zag. Atomii de fosfor înconjoară nichelul sub forma unui octaedru deformat. Fiecare atom de fosfor are ca vecini apropiați 5 atomi de Ni și 1 de P.

Faza NiP_2 se prepară ca și NiP_3 prin topirea în tub închis a aliajului Sn—Ni cu fosfor roșu (21 g din primul cu 1,4 g P roșu). Se prezintă sub formă de cristale cenușii pînă la negre-albăstrui, avînd o rețea monoclinică. Este insolubilă în soluții apoase de acizi halogenați, dar se dizolvă ușor în soluții apoase de HNO_3.

Faza NiP_3 a fost preparată de *Jolibois* (1900) prin topirea în tub închis a unui aliaj de Sn—Ni (cu 5% Ni) cu fosfor roșu (21 g din primul și 7—10 g din al doilea). Regulus-ul metalic obținut este tratat cu HCl, iar rezidiul care constă din NiP_3 și SnP_3 este descompus termic la 360°, cînd SnP_3 trece în Sn_4P_3, care este dizolvată într-o soluție de HCl concentrat. Se obține astfel NiP_3 pusă sub formă de cristale strălucitoare cenușii pînă la negru-albăstrui. Are o rețea cubică (a = 7,819 Å) și este izomorfă cu $CoAs_3$. Este insolubilă în HCl concentrat, dar se dizolvă ușor în HNO_3 diluat.

Compuși cu arsen. Pe baza studiilor efectuate de o serie de cercetători în sistemul Ni—As, în care s-a constatat că în stare topită, ambele elemente sînt complet miscibile, în tot domeniul de concentrație de la 0 pînă la 100% As (în greutate) se consideră ca sigură existența următoarelor faze:

Ni_5As_2, $Ni_{12-x}As_8$ (faza ideală $Ni_{12}As_8$ sau Ni_3As_2);

NiAs și $NiAs_2$ ca și eutecticul dintre soluția solidă

(Ni, As) și Ni_5As_2 și cel dintre Ni_5As_2 și $Ni_{12-x}As_8$.

În literatură mai există unele indicații privind fazele Ni_3As, Ni_2As și Ni_2As_3, însă cercetările mai noi infirmă existența acestora. Astfel, deoarece prin analiză termică, roentgenografică și metalografică a sistemului Ni—As nu s-a găsit compusul Ni_3As, s-a considerat că dacă ar exista, atunci nu poate fi stabil decît numai sub 200°C.

În ce privește Ni_2As se consideră că faza care se formează între 200° și 100°, din faza $Ni_{5-x}As_2$ ar avea o compoziție care se apropie de Ni_2As.

În sfîrșit în ce privește faza Ni_2As_3, care nu apare în diagrama de echilibru a sistemului Ni—As, se consideră că este un amestec mecanic de NiAs cu $NiAs_2$.

Aceste aliaje de Ni—As se obțin, în general, prin încălzirea la 500 —550°C (timp de 48 de ore) în tub Pyrex, în vid, a unor cantități calculate de pulbere de nichel și arsen și topirea ulterioară în cuptor de inducție, a produsului de reacție după ce a fost măcinat.

Pentru a se evita variațiile compoziției, prin pierdere de arsen (în cazul cînd se folosesc cantități mici de reactanți) amestecul care se găsește în fiole de cuarț în care s-a făcut vid, este introdus încet în zona caldă a unui cuptor cu rezistență vertical. Condițiile trebuie astfel alese încît solidificarea aliajelor să aibă loc imediat ce părăsesc zona caldă, iar diferența de temperatură să împiedice condensarea arsenului pe pereți.

O altă metodă pentru prepararea aliajelor de Ni—As cu compoziție stabilită, constă în încălzirea la o temperatură peste punctul de topire al arseniurii, în atmosferă de hidrogen, a reactanților (Ni și As în raporturile necesare), care se găsesc în două creuzete diferite în partea inferioară a unui tub vertical. În felul acesta se evită pierderile de arsen, deoarece, datorită densității mari, vaporii de arsen se adună în partea inferioară a tubului. În cazul cînd se urmărește prepararea aliajelor cu un procent mare de arsen trebuie să se lucreze în cilindrii de oțel rezistenți la presiune.

Faza Ni_5As_2 (cu 33,80% As în greutate) cu un domeniu de omogenitate foarte mare, (de la Ni_5As_2 la $Ni_5As_{4,6}$, la temperaturi mai mari ca 200°) are o structură hexagonală, celula elementară conținînd 6 Ni_5As_2. În limitele domeniului de omogenitate, parametrii rețelei depind mult de compoziția fazei. Pentru faza $Ni_{5-0,23}As_2$ (la 24°) aceștia au valorile: $a = 6,815 \pm 0,003$ Å, $c = 12,498 \pm 0,007$ Å).

Ni_5As_2 se topește la 993°.

Faza $Ni_{11}As_8$ ($Ni_{12-x}As_8$) cu 48,13% As (în greutate) există în natură ca *maucherit* și are o structură tetragonală. Această fază prezintă o suprastructură bidimensională, care apare și în cazul mineralului maucherit, deci este caracteristică acestui compus. Existența acestei suprastructuri este strîns legată cu apariția unui deficit de atomi de nichel și se bazează pe aranjarea lacunelor. $Ni_{11}As_8$ are un domeniu de omogenitate foarte îngust și se topește incongruent la 829°.

Faza NiAs cu 56,07% As (în greutate). Se găsește în natură ca nichelină. Se obține prin încălzirea unor cantități echimoleculare de Ni și As, în tubușor de cuarț, închis după ce s-a făcut vid, mai întîi direct pe flacără și apoi timp de 20 de ore la 800°.

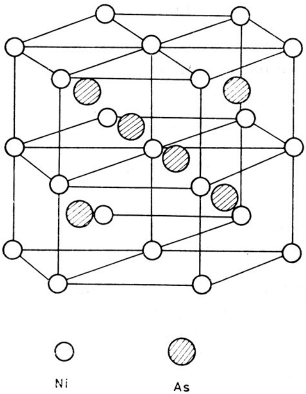


Fig. 17.6. Structura cristalină a compusului NiAs.

Are o structură proprie (tip B8) hexagonală ($a = 3{,}619 + 0{,}001$, $c = 5{,}035 + 0{,}001$ Å, $c/a = 1{,}391$), (fig. 17.6).

În figura alăturată se arată aranjarea atomilor de nichel și arsen în rețea. Fiecare atom de arsen este înconjurat la distanță egală de 6 atomi de nichel, care se află în vîrfurile unei prisme trigonale regulate. Fiecare atom de nichel este înconjurat de 6 atomi de arsen apropiați formînd un octaedru puțin deformat, în timp ce cei doi atomi de Ni așezați direct deasupra și dedesubtul acestuia se află numai ceva puțin mai departe. Atomii de nichel formează astfel lanțuri paralele cu axa hexagonală *c*, ceea ce este caracteristic pentru acest tip.

Rețeaua poate fi considerată și ca o structură hexagonală compactă de atomi de arsen, în a cărei interstiții octaedrice, puțin deformate, sînt intercalați atomii de nichel. Atunci cînd compoziția este stoechiometrică, sînt ocupate toate golurile octaedrice și atomii ambelor elemente sînt aranjați în straturi alternative. Atomii metalici suplimentari pot fi incluși în goluri tetraedrice.

În ce privește tipul de legătură dintre atomi, se presupune existența unor legături covalente și metalice. La 800° limitele fazei NiAs sînt $Ni_{1,028}As$ și $Ni_{0,963}As$. Această arseniură se topește la 962°. Culoarea produșilor preparați variază după diferitele procedee folosite.

Faza $NiAs_2$ cu 71,85% As (în greutate). Se găsește în natură sub formă mineralului cloantită.

Prin sinteză din elemente se obțin două modificații α și β. Astfel sub 550° se obține modificația β, între 557 și 573° se formează ambele modificații, iar deasupra temperaturii de 600°, numai modificația α. Ambele modificații au simetrie rombică, dar diferă grupa spațială. În ce privește parametrii rețelei, aceștia au valorile pentru modificația $\alpha : a = 4{,}757$, $b = 5{,}793$, $c = 3{,}544$ Å, iar pentru modificația $\beta : a = 5{,}75$, $b = 5{,}82$, $c = 11{,}43$ Å. Această arseniură se comportă ca un semiconductor.

Compuși cu antimoniu. În diagrama de echilibru a sistemului Ni—Sb construită pe baza studiilor termice, dilatometrice, microscopice, efectuate de diferiți cercetători, există două maxime care corespund la compozițiile Ni_5Sb_2 (faza β) 1162° și NiSb (faza γ) 1153°.

Faza α reprezintă o soluție solidă de antimoniu în nichel, care rămîne neschimbată între temperatura obișnuită și 1097°. În afară de acestea mai există fazele δ (~ Ni_3Sb) și ζ ($NiSb_2$).

Aceste aliaje se prepară prin încălzirea în vid a nichelului și antimoniului în tub de cuarț închis sau prin încălzirea, în creuzete de alumină, a cantităților echimoleculare de Ni și Sb, sub formă de pulbere, în curent de hidrogen (pentru cele bogate în Ni); pentru cele bogate în antimoniu, topirea se face în curent de azot. Toate preparatele sînt omogenizate prin topire repetată sub agitare.

Faza α este o soluție solidă al cărui parametru crește cu conținutul de Sb.

Transformarea observată la analiza roentgenografică a fazei α a fost atribuită formării unei suprastructuri α' · Ni_5Sb).

Faza β (Ni_5Sb_2) se mai poate prepara prin sinterizarea unui aliaj de Ni—Sb mai sărac în nichel (40—42% Ni) și a unuia mai bogat (45—47% Ni). Din studiile roentgenografice și măsurătorile de duritate, pe un număr de 25 de aliaje Ni—Sb s-a stabilit că la 890° are loc o tranziție polimorfă. S-a determinat structura atît pentru modificația de temperatură joasă, cît și pentru cea de temperatură ridicată. Probele care au fost răcite lent constau dintr-o singură fază cu o structură tetragonală (a = 8,766, c = 12,535 Å; c/a = 1.43), iar acele care au fost răcite brusc, au o rețea hexagonală (a = 3,55, c = 9,3 Å; c/a = 2,616).

Faza δ corespunde aproximativ la Ni_3Sb (59,12% Ni) și se formează la 698° printr-o reacție peritectoidă din α cu β. Din determinări roentgenografice s-a presupus existența unei modificații de temperatură ridicată, care ar cristaliza într-o rețea de tip Fe_3Al. Modificația stabilă la temperatura obișnuită cristalizează într-o rețea de tip Cu_3Ti.

Faza Θ, cu o compoziție aproximativ Ni_7Sb_3 se formează la 588° într-o reacție peritectoidă din β cu γ. Este tetragonală și are un domeniu de omogenitate foarte îngust.

Faza γ (NiSb) cristalizează hexagonal, cu o structură NiAs. Pe baza studiilor altor cercetători structura fazei γ ar fi considerată ca o tranziție între *fazele Hume-Rothery* și *Zintl*.

Faza ζ ($NiSb_2$) se formează peritectic din faza γ și topitură la 626°. Cristalizează rombic cu rețeaua marcasitei (a = 5,180, b = 6,314, c = 3,838 Å; Ni↔Sb = 2,56, SbSb = 2,87 Å). Analiza roentgenografică ar indica o compoziție $NiSb_{2+x}$ (x = 0,1 — 0,2). Este un semiconductor. Se presupune că în rețeaua acestei faze predomină legătura covalentă.

17.1.3.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Carburi. Solubilitatea carbonului în nichel la 1316° este de 0,52%, iar la temperatura obișnuită 0,15%; carbonul dizolvat la temperaturi înalte în α—Ni, se separă la răcire în stare elementară. Studiile de solubilitate a carbonului în nichel, în domeniul de temperaturi de la 1550° la 2500°, indică un maxim de solubilitate de 6,42%C (în greutate) la 2100°, care corespunde aproape exact compoziției Ni_3C. O presiune foarte mare (~ 150 000 kg/cm²) stabilizează carbura Ni_3C, deoarece echilibrul:

$$3Ni + C\ grafit \rightleftharpoons Ni_3C$$

este deplasat de presiune spre dreapta.

Studiile numeroase efectuate de o serie de cercetători confirmă existența unei singure carburi, Ni_3C. Aceasta se obține prin topirea elementelor în cuptor de inducție sau din reacția între CO (400 Torr) și pulbere de nichel la 250°—300°; la temperatură mai ridicată se separă carbon.

Din determinările roentgenografice rezultă că are o structură hexagonală. Determinările de difracție de electroni confirmă că atomii de nichel formează o structură hexagonală compactă ($a = 2,628$, $c = 4,306$ Å). Tot din determinările de difracție de electroni rezultă că atomii de carbon formează o rețea romboedrică ($a = 5,505$ Å, $\alpha = 53°, 39$) .În total rezultă o suprastructură hexagonală ($A = \sqrt{3}\ a = 4,553$ Å și $C = 3c = 12,92$ Å).

Prin încălzire la 400°—431°, în vid, se descompune complet.

Siliciuri. Spre deosebire de compușii cu azot, carbon și bor, în cazul sistemului Ni—Si nu există adevărate *structuri interstițiale*. Se constată mai degrabă tendința de formare a unor legături homeopolare Si—Si și legături Ni—Si, dar nu și legături Ni—Ni. Se observă de asemenea tendința de a forma combinații moleculare ca în cazul sistemelor binare ale nichelului cu elementele calcogene sau cu As, Sb, Bi. Adeseori acești compuși au un aspect metalic și prezintă o conductivitate electrică corespunzătoare, însă cu un minim în cazul compoziției strict stoichiometrice. Se deosebesc de compușii interstițiali și prin aceea că sînt diamagnetici.

Diagrama de echilibru a acestui sistem a fost stabilită pe bază de analiză termică, studii microscopice, roentgenografice și măsurători dilatometrice, efectuate de un număr mare de cercetători. Se constată însă că în domeniul de concentrație pînă la ~ 15% Si (în greutate) există unele deosebiri nete în diagrama de echilibru, pe baza determinărilor roentgenografice mai noi, mai ales în ce privește formarea fazelor β și γ. Diferența destul de importantă între temperaturile de topire, respectiv de solidificare, ale unor faze și eutectice determinate de diferiți autori se datorează probabil faptului că unii au folosit un siliciu de o puritate mai mică (98.7%).

Pe baza acestor studii s-a constatat existența următoarelor faze:

— soluția solidă de siliciu în nichel (faza α), solubilitatea siliciului variind cu temperatura (7,5% la 1100° și 6,1% la 800°, roentgenografic),

— Ni_3Si (*faza* β), Ni_5Si_2 (*faza* γ), Ni_2Si (*fazele* δ și Θ), Ni_3Si_2 (*faza* ε), NiSi (*faza* η) și $NiSi_2$ (*faza* ζ).

Pentru prepararea acestor aliaje, astăzi se folosește în special topirea ambelor elemente în creuzete de cuarț, în cuptor cu arc electric, în *cuptor Tammann* sau de înaltă frecvență, în atmosferă de gaz inert (He, Ar sau azot). Ulterior produșii obținuți sînt supuși (mai multe ore) unei recoaceri la temperaturi sub punctul de topire. S-au obținut aliaje care conțin siliciu pînă la 25%, prin electroliza în topitură a SiO_2 în criolită topită cu anod de cărbune și catod de nichel.

Aliajele Ni—Si se caracterizează printr-o duritate mare la 500° și prin rezistență chimică; aliajele cu 13% Si (în greutate prezintă la temperatură ridicată o stabilitate mare față de agenții oxidanți.

Compusul Ni_3Si (faza β) are o rețea care provine din rețeaua nichelului prin substituția atomilor de nichel cu siliciu ($a = 3,5065$ Å). Se topește incongruent la 1170°.

Compusul Ni_5Si_2 (faza γ) are un domeniu de omogenitate îngust. Pe baza determinărilor roentgenografice pe monocristale s-a găsit pentru celula elementară trigonală parametrii: $a = 6{,}68 \pm 0{,}02$, $c = 12{,}28 \pm 0{,}03$ Å).

Compusul Ni_2Si există într-o modificație de temperatură joasă (faza δ) și alta de temperatură ridicată (faza Θ). Faza δ se formează la 1214° prin transformare alotropă. Pe baza determinărilor roentgenografice pe pulberi și monocristale rezultă că are o rețea tip Ni_2In, deformată ($a = 7{,}06$, $b = 4{,}99$, $c = 3{,}72$A°; Z = 4). Distanțele interatomice cele mai scurte au următoarele valori: Ni $\longleftrightarrow$ Ni = 2,54, Si $\longleftrightarrow$ Si = 3,27, Ni $\longleftrightarrow$ Si = 2,28 Å.

Modificația de temperatură ridicată ($\Theta = Ni_2Si$) are o temperatură de transformare care scade pe măsură ce crește conținutul de siliciu. Are o rețea hexagonală, tip NiAs, ($a = 3{,}805$, $c = 4{,}908$ Å). Distanțele interatomice sînt: Ni $\longleftrightarrow$ Ni = 2,45, Si $\longleftrightarrow$ Si = 3,29 și Ni $\longleftrightarrow$ Si = 2,23 Å.

Compusul Ni_2Si se topește la 1290° și prezintă o conductivitate metalică.

Compusul Ni_3Si_2 (faza ε) are o rețea rombică (determinările roengenografice au fost făcute pe probe supuse unei recoaceri la 830° timp de 30 de zile) cu parametrii: $a = 12{,}229$, $b = 10{,}805$, $c = 6{,}924$ Å; Z = 16).

Este feromagnetică și prezintă o conductivitate metalică.

Compusul NiSi (faza η) are o rețea rombică ($a = 5{,}62$, $b = 5{,}18$, $c = 3{,}34$ Å). Atomul de nichel este înconjurat de 6 atomi de siliciu dintre care trei la distanța 2,29 — 2,30 Å, unul la distanța 2,38 și doi la distanța 2,44 Å. Acest compus se topește la 990° și este diamagnetic.

Compusul $NiSi_2$ (faza ζ) se obține prin sinterizarea la 850° și sub presiune a pulberii de nichel și siliciu (în raport stoichiometric) în creuzet de grafit. Are o structură cubică cu fețe centrate ($a = 5{,}395 \pm 0{,}003$ Å; Z = 4). Datorită valorii mari (2,7 Å) pentru distanța interatomică Si$\longleftrightarrow$Si nu există alte elemente structurale conexe în afară de grupe $NiSi_2$ și în concordanță cu aceasta $NiSi_2$ nu este o substanță dură. Se topește încongruent la 993° și prezintă o conductivitate metalică. Se dizolvă într-un amestec de HNO_3 și HF și este atacată energic la rece de NaOH.

17.1.3.5.6 COMPUȘI CU BORUL (BORURI)

Sistemul Ni—B a fost studiat prin analiză termică, microscopică, metalografică și roentgenografică. Diagrama de echilibru a fost stabilită pe bază de studii termice și microscopice pînă la 8% B (în greutate), iar pentru domeniul de 8—18% B, pe bază de analiză termică și metalografică. S-a stabilit astfel existența fazelor: Ni_3B, Ni_2B, Ni_3B_2 și NiB, care a fost confirmată și prin cercetări roentgenografice. În afară de acestea, roentgenografic a mai fost pusă în evidență și faza Ni_4B_3 care există în formă rombică și monoclinică.

În general aceste boruri au fost preparate prin topirea în cuptor de înaltă frecvență a celor două elemente, în stare de pulbere, în creuzete de alumină, în curent de argon sau în fiole de cuarț căptușite cu alumină, în care s-a făcut vid.

Pentru prepararea prin electroliză în topitură se folosesc amestecuri de oxid de nichel și borați alcalini, alcalino-pămîntoși sau tetrafluoroborați de potasiu, iar ca fondant — fluoruri alcaline sau alcalino-pămîntoase. Elec-

troliza este condusă la 1150° sau 1200° folosind un catod de cărbune, iar drept anod un creuzet de cărbune.

La conţinuturi mici de bor are loc o interpunere a atomilor de bor în reţeaua nichelului; pe măsură ce conţinutul de bor creşte, se observă tendinţa unor legături directe B—B, care conduce de la lanţuri simple, duble, reţele bidimensionale, la o *reţea de bor* tridimensională, în care acum sînt intercalaţi atomi de nichel.

Compusul Ni_3B *(faza γ)* are o reţea rombică (a = 4,389, b = 5,211, c = 6,619 Å). Distanţele interatomice cele mai scurte au valorile: Ni ⟷ Ni = =2,43 Å, B⟷B=1,99 Å. Este izomorfă cu Fe_3C şi Co_3B. Cu aceasta din urmă formează o serie continuă de soluţii solide. Este paramagnetică. Nu se dizolvă în H_2SO_4 diluat, dar este solubilă la cald în H_2SO_4 concentrat; este apoape insolubilă în HCl diluat sau concentrat la cald, dar se dizolvă în HNO_3 diluat.

Compusul Ni_2B (*faza* δ) se mai formează şi din reacţia între acetat de nichel şi tetrahidruroborat de sodiu ($NaBH_4$) în soluţie apoasă. Cristalizează tetragonal într-o reţea de tip $CuAl_2$ (a = 4,989, c = 4,246 Å, c/a = = 0,847). Este izomorfă cu Fe_2B, Co_2B, Mn_2B, Cr_2B, Ta_2B, Ti_2B.

Compusul Ni_3B_2 (*faza* ε) a fost pusă în evidenţă roentgenografic şi prin analiză termică.

Compusul Ni_4B_3 există sub formă de cristale rombice (a = 11,963, b = 2,981, c = 6,569 Å; Z = 4) şi monoclinice (a = 6,430, b = 4,882 c = = 7,818 Å, β = 103°18; Z = 4).

Compusul NiB (*faza* ζ) se obţine prin sinterizarea elementelor în stare de pulbere sau prin electroliza unei topituri de oxid de nichel şi tetraborat alcalin sau KBF_4. Are o structură tip CrB (a = 2,928, b = 7,391, c = 2,964).

Fiecare atom de nichel este înconjurat de 6 atomi de bor formînd o prismă trigonală, dintre care 4 la o distanţă de 2,584 Å, şi doi la distanţă de 2,619 Å. La rîndul său fiecare atom de bor este înconjurat în acelaşi fel de atomi de nichel, cu distanţele respective de 2,177 şi 2,632 Å. Cea mai scurtă distanţă B↔B = 1,72 Å. Este slab paramagnetică.

17.1.3.5.7. HALOGENURI

În starea de oxidare II se cunosc toate cele patru halogenuri în stare anhidră, care sînt solubile în apă, ceva mai puţin fluorura. Din soluţiile apoase cristalizează ca hexahidraţi cu excepţia fluorurii care formează un tetrahidrat.

Într-o lucrare apărută în 1961 se menţionează formarea monohalogenurilor NiCl, NiBr şi NiI în stare gazoasă, în flacăra unui curent de gaz, saturat parţial cu un derivat halogenat volatil ($CHCl_3$, CH_2I_2) la pulverizarea unei soluţii diluate a unei săruri de Ni^{2+}.

În literatura mai veche se indică şi existenţa compuşilor NiF_3 respectiv $NiCl_3$, care însă n-a mai fost confirmată mai tîrziu.

Combinaţii cu fluor. *Difluorura de nichel*, NiF_2, se poate prepara prin mai multe metode:

— prin încălzirea fluorurii hidratate în curent de HF la 1000° sau în curent de CO_2 la 500°;

— prin fluorurarea nichelului fin divizat cu fluor la 550°;

— prin fluorurarea oxidului de nichel cu fluor la 375°;

— prin acțiunea fluorului asupra clorurii anhidre sau hidratate la 350°;

— din reacția între NiS și fluor la temperatura obișnuită și fluorurarea ulterioară la 350° a produsului obținut;

— prin acțiunea acidului fluorhidric anhidru asupra clorurii de nichel la 850°;

— prin tratarea pulberii de $NiCl_2$ cu ClF_3 la 250° în curent de azot;

— prin tratarea dihidratului clorurii de nichel cu BrF_3.

Difluorura de nichel este o substanță galben-verzuie, cu o structură tip rutil ($a = 4,6505$, $c = 3,0837$ Å, $a/c = 1,508$).

În jurul fiecărui atom de nichel cei $6F^-$ formează un octaedru deformat cu două distanțe $Ni-F_I$ mai scurte ($1,986 \pm 0,013$ Å) și 4 $Ni-F_{II}$ mai lungi ($2,018 \pm 0,009$ Å).

Energia de rețea, dedusă din date termochimice sau calculate folosind diferite formule, are valori cuprinse între 728 și 680 kcal /mol. Difluorura se topește la 1452°C.

Deoarece la temperaturi sub 73,22 K (temperatura Néel) spinii ionilor de nichel nu sînt perfect antiparaleli, difluorura de nichel nu este în sens strict antiferomagnetică.

Prin încălzire în atmosferă de fluor la 780° are loc o ionizare și o disociere; prin spectroscopie de masă au fost puși în evidență ionii NiF_3^+, NiF^+ și Ni^+.

Difluorura nu este higroscopică și se dizolvă puțin în apă (la 20° : : 2,6 g/100 ml sol). Hidroxidul de sodiu 30% o descompune la fierbere. Se dizolvă în soluții de HF, solubilitatea crescînd cu concentrația acidului. Acidul azotic concentrat o atacă foarte puțin. Prin acțiunea hidrogenului la cald este redusă la nichel metalic.

Tetrahidratul difluorurii, $NiF_2 \cdot 4H_2O$, cristalizează din soluțiile obținute prin tratarea $NiCO_3$, proaspăt precipitat, cu soluție apoasă de acid fluorhidric; dacă se adaugă alcool, se obține un randament mai mare.

Tetrahidratul este o pulbere microcristalină de culoare verde deschis, stabilă la aer și în vid pe acid sulfuric. Prin încălzire cu piridină în exces se formează o soluție, din care, prin răcire, se depun cristale albastre avînd compoziția $[Ni(H_2O)_2Py_4]F_2 \cdot H_2O$.

Prin lucrări mai noi s-a arătat că nu există alți hidrați (3,2,1 H_2O) așa cum era menționat în lucrările mai vechi.

Combinații cu clor. *Diclorura de nichel*, $NiCl_2$, se prepară pe mai multe căi:

— prin deshidratarea hexahidratului, fie prin încălzire în vid, la 100°—200° și sublimînd apoi fluorura anhidră la 650°, fie prin deshidratare la 400° și apoi sublimare în vid și uscare la 160° pe KOH, sau prin sublimare în vid la 800°. Prin refluxarea la fierbere cu $SOCl_2$ a hexahidratului. Se purifică prin sublimare la 800—900°, în curent de HCl și îndepărtarea în vid a tuturor componenților volatili;

— prin descompunerea termică a compusului $NiCl_2 \cdot 6NH_3$.

— prin clorurarea nichelului fin divizat cu clor la 400°;

— prin încălzirea nichelului la 1000° în curent de HCl;

— prin clorurarea oxidului de Ni(II) cu clor la 400° sau HCl la 500°;

— din reacția între acetat de nichel hidratat și clorură de acetil, în exces, în prezență de benzen, sub agitare continuă. După filtrare clorura se spală cu benzen în atmosferă de azot și se usucă la 200° în atmosferă de azot.

Diclorura de nichel este o substanță cristalină de culoare galben-deschis, care are o celulă elementară romboedrică. Se topește ceva peste 1000° (valorile determinate de diferiți autori variază între 1001° și 1030°).

Deasupra temperaturii de $\sim$ 50°K este paramagnetică. Prin încălzire la 700° se volatilizează. La aer uscat este stabilă; în aer saturat cu vapori de apă, absoarbe apa (6 moli pentru 1 mol $NiCl_2$). În special clorura fin divizată este extrem de sensibilă față de apă.

Clorura anhidră este mai puțin solubilă în alcool absolut decît hidrații acestora.

În sistemul $NiCl_2-H_2O$ există hidrații: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ și $NiCl_2 \cdot 2H_2O$.

Hexahidratul, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, cristalizează în prisme monoclinice de culoare verde deschis pînă la verde închis, fiind izomorf cu $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Cele 6 molecule de apă sînt coordinate octaedric în jurul ionului de nichel. Prin încălzire în curent de aer la 303—333°K se formează tetrahidratul. Se dizolvă foarte ușor în alcool etilic.

Tetrahidratul, $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, se obține după unii autori (Stroganov și colab., 1960) din soluția apoasă (în timp de 5 zile la 8—10°) după recristalizarea de trei ori din apă bidistilată a hexahidratului. Se prezintă sub formă de prisme monocline de culoare verde-gălbuie sau verde deschis. Prin încălzire în curent de aer, la temperaturi între 30° și 60° se formează dihidratul (*Murgulescu* și *Segal*, 1959).

Dihidratul $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, se mai poate prepara după unii autori (*W. S. Clabaugh* și colab. (1954) în stare pură (fără cobalt) prin tratarea unei soluții apoase saturată de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ cu acetonă (de 4 ori volumul) încălzire pe baie de apă sub punctul de fierbere al acetonei și introducînd HCl gazos în stratul apos cînd se separă cristale fine de dihidratat. După decantare, filtrare și spălare cu acetonă și repetarea de 4 ori a operațiilor (începînd cu precipitarea) se obține dihidratul în stare pură. După metoda de preparare se prezintă sub formă de cristale microscopice galbene deschis cu habitus acicular, prismatic, fibros.

În afară de clorura normală există și cinci cloruri bazice, care după conținutul de hidroxid și condițiile de formare sînt denumite de Feitknecht hidroxidocloruri I—V. Cristalizează în rețele stratificate. Se pot obține și în stare dispersă, cu o tendință redusă de cristalizare și sînt extrem de inerte chimic.

Reacțiile de formare pot fi considerate ca hidroliză a sărurilor neutre.

Acești compuși sînt:

$NiCl_2 \cdot Ni(OH)_2$ sau $Ni(OH)Cl$ (hidroxidoclorura I);

$NiCl_2 \cdot 3Ni(OH)_2$ sau α — și β — $Ni_2(OH)_3Cl$ (hidroxidoclorura II;

$NiCl_2 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 3-4H_2O$ (hidroxidoclorura III);

$NiCl_2 \cdot 3-4Ni(OH)_2 \cdot 5-7H_2O$ (hidroxidoclorura IV);

$NiCl_2 \cdot 6-7Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$ (hidroxidoclorura V).

Combinații cu brom. *Dibromura de nichel*, $NiBr_2$, se poate obține pe mai multe căi:

— prin deshidratarea hexahidratului pe hidroxid de potasiu topit, ultimele urme de apă fiind îndepărtate la 360° în curent de azot, care conține HBr;

— prin bromurarea nichelului fin divizat, cu brom la 700°, în vid;

— prin trecerea unui curent de HBr peste nichel la cald.

— prin evaporarea pe baie de apă pînă la uscare a unei soluții de $Ni(OH)_2$ în acid bromhidric și recristalizarea rezidiului din alcool și uscare la 140°;

— prin evaporarea în vid a unei soluții de carbonat de nichel în acid bromhidric și uscarea rezidiului la 250° în curent de hidrogen care conține HBr.

La temperatura obișnuită dibromura poate exista în două modificații, dintre care una este metastabilă. Rețeaua uneia dintre ele este la fel ca a clorurii de cadmiu (tip C_{19}) aceea a celeilalte modificații este compusă din două grupe de straturi alternative, care au simetria clorurii de cadmiu, respectiv a rețelei iodurii de cadmiu (tip C_6). Prin încălzire la 600° are loc o trecere ireversibilă de la *structura alternativă* la rețeaua clorurii de cadmiu.

Din determinările de susceptibilitate magnetică (între 4 și 300°K) rezultă că dibromura este paramagnetică și are un $\mu_{ef} = 3{,}0$ M.B. La 60°K trece într-o stare antiferomagnetică. Dibromura sublimată este higroscopică. Se dizolvă bine în apă și este solubilă în alcool etilic și metilic.

În sistemul $NiBr_2-H_2O$ există sigur hidrații: $NiBr_2 \cdot 6H_2O$ și $NiBr_2 \cdot 3H_2O$. În schimb este îndoielnică existența hidraților cu 9 și 2 H_2O.

Hexahidratul, $NiBr_2 \cdot 6H_2O$, cristalizează la răcirea soluției apoase de $NiBr_2$, evaporată pînă la formarea de cristale. Se recristalizează din alcool. Se mai poate prepara prin evaporarea unei soluții de $Ni(OH)_2$ sau $NiCO_3$ în HBr apos.

Din determinările de rezonanță magnetică nucleară s-a stabilit că deasupra temperaturii de 6,5°K este paramagnetică, iar sub această temperatură este antiferomagnetică.

Trihidratul, $NiBr_2 \cdot 3H_2O$, se obține din hexahidrat la aproximativ 28,5° sau prin deshidratare pe H_2SO_4 concentrat la 11—16°.

Din cercetările efectuate (*Feitknecht* și colaboratorii, 1936, 1940—46, 1964) rezultă că există 6 bromuri bazice de nichel diferite structural, dintre care 4 sînt izomorfe cu clorocombinațiile respective. După condițiile de formare, aceste hidroxidobromuri sînt notate cu cifrele I—VI. La precipitarea unei soluții de bromură de nichel cu o soluție de hidroxid de sodiu se obține un precipitat voluminos, gelatinos, ușor peptizabil, de hidroxidobromură care, corespunzător hidroxidoclorurii a V-a, conține 6—7 mol $Ni(OH)_2$ la un mol de $NiBr_2$ și care prin îmbătrînire poate fi trecut în diferite condiții, în hidroxidobromurile I—VI:

$NiBr_2 \cdot 3Ni(OH)_2$ sau $Ni_2(OH)_3Br$ (Hidroxidobromura I);

$NiBr_2 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Hidroxidobromura II);

$NiBr_2 \cdot 7Ni(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (Hidroxidobromura III);

$NiBr_2 \cdot 5Ni(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (Hidroxidobromura IV);

$NiBr_2 \cdot 5Ni(OH)_2 \cdot 7H_2O$ (Hidroxidobromura V);

$NiBr_2 \cdot 6-7Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$ (Hidroxidobromura VI).

Combinații cu iod. *Diiodura de nichel*, NiI_2, se poate obține astfel:

— prin uscarea și distilarea în vid a iodurii hidratate în prezență de P_2O_5;

— prin descompunerea termică a $NiI_2 \cdot 6NH_3$;

— din reacția între nichel și iod în tub de presiune închis, la cald. Capătul tubului care conține sîrmă de nichel este încălzit la 500° iar celălalt capăt cu iod este încălzit la 180°. Iodul volatilizat reacționează cu nichelul formînd NiI_2, care sublimă ușor și se depune în partea mai rece a tubului;

— prin evaporarea unei soluții de $Ni(OH)_2$ sau $NiCo_3$ în acid iodhidric, recristalizare din alcool, uscare la 140° și sublimare în vid la 500°—600°;

— prin acțiunea iodului asupra $Ni(CO)_4$.

Prin sublimare se obțin tăblițe cenușii-negre cu luciu metalic. Ca și clorura și bromura are o structură tip $CdCl_2$. S-a estimat că fracțiunea de legătură covalentă ar fi de 61%, deci mai mare ca în cazul celorlalte două halogenuri (52% la bromură și 47% la clorură).

Diiodura este foarte higroscopică, încît la aer umed se transformă repede într-o soluție verde. Prin încălzire în aer se descompune. În curent de hidrogen la 510°—710° este redusă la nichel fin divizat. Prin acțiunea monoxidului de carbon (presiunea inițială de 200 atm) la 250°, în autoclave de cupru, se obține $Ni(CO)_4$ cu randament de 100%.

În sistemul $NiI_2—H_2O$ există hidrații $NiI_2 \cdot 6H_2O$ și $NiI_2 \cdot 4H_2O$. Existența heptahidratului este îndoielnică.

Hexahidratul, $NiI_2 \cdot 6H_2O$, cristalizează din soluția de NiI_2 în apă, evaporată pînă la consistență siropoasă. Se prezintă sub formă de cristale prismatice de culoare albastră-verzuie. La aer este delicvescentă și se colorează în brun datorită separării de iod.

Tetrahidratul, $NiI_2 \cdot 4H_2O$, se observă în sistemul $NiI_2—H_2O$ deasupra temperaturii de 43°.

În 1964, *Feitknecht* și *Oswald* au obținut iodura bazică $NiI_2 \cdot 3Ni(OH)_2$ sau $Ni_2(OH)_3I$ prin încălzirea hidroxidului de nichel într-o soluție de NiI_2 2*m*, la 300°, în atmosferă de azot la 400 atm, sub forma unor plăcuțe de culoare verde măslinie. Cristalizează monoclinic și este izomorfă cu $Ni_2(OH)_3Br$.

17.1.3.5.8 SĂRURI ALE OXOACIZILOR

Se cunoaște un număr foarte mare de săruri de la acești acizi, care de obicei se întîlnesc ca hidrați, ca de exemplu: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, majoritatea fiind ușor solubili în apă. Fac excepție carbonatul $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ și fosfatul $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, care sînt greu solubili. Unele dintre ele se găsesc ca minerale, de exemplu $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ *Hellyerit*, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ *Morenosit*.

De la oxoacizii halogenurilor se cunosc compușii:

$Ni(ClO_2)_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(XO_3)_2 \cdot 6H_2O$, (în care $X = Cl$, Br), $Ni(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

De la oxoacizii sulfului și seleniului menționăm: $NiSO_3 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$), NiS_2O_7, $NiS_2O_3 \cdot 6H_2O$, $NiS_2O_6 \cdot 6H_2O$, $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$, $NiSeO_4 \cdot 6H_2O$.

De la oxoacizii azotului se cunosc: NiN_2O_2, $Ni(NO_2)_2$ și $Ni(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 6, 4, 2$).

De la oxoacizii fosforului, arsenului și antimoniului se cunosc următoarele săruri de nichel: $Ni(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$, $NiHPO_3 \cdot nH_2O$, $Ni_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 8, 7, 2$), $Ni_2P_2O_7 \cdot nH_2O$, $NiHAsO_4 \cdot H_2O$ (sau $Ni_2As_2O_7 \cdot 3H_2O$) și $Ni(SbO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

De la oxoacizii carbonului se cunosc $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ precum și sărurile unor acizi organici: $Ni(HCO_2)_2$-$2H_2O$, $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NiC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$, $Ni_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot nH_2O$.

Dintre acestea vor fi descrise în cele ce urmează numai sulfatul, azotatul și carbonatul, care sînt cele mai importante.

Sulfatul de nichel există atît în stare anhidră, cît și ca hidrați.

Sulfatul de nichel anhidru, $NiSO_4$, se obține prin deshidratarea heptahidratului, prin încălzire la 331° a oricărui hidrat la 350°, în atmosferă de argon sau prin deshidratare în vid la 11°, iar după pulverizare, prin încălzire la 370°.

În stare pură se obține prin tratarea unui compus de nichel anhidru și fin pulverizat (oxid, azotat, halogenură, sulfură, formiat sau acetat) cu cu dimetilsulfat în mic exces, la temperatură joasă și în absență de umiditate. După aceea se încălzește încet sub agitare continuă, avînd grijă ca la sfîrșitul reacției temperatura să nu depășească 189°. După filtrare și spălare cu eter absolut, în absența aerului, precipitatul este uscat în exsicator pe H_2SO_4 sau în etuvă. Cristalizează rombic ($a = 5{,}155 \pm 0{,}001$, $b = 7{,}842 \pm 0{,}01$, $c = 6{,}338 \pm 0{,}002$ Å). Fiecare atom de nichel este înconjurat de 6 atomi de oxigen (2 la distanța 1,99 Å, iar patru la 2,06 Å); fiecare atom de sulf se află în centrul unui tetraedru SO_4 (doi atomi de oxigen la distanța 1,53 Å și doi la 1,60 Å).

În sistemul $NiSO_4$—H_2O se cunosc hidrații $NiSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$) care se formează ca faze ale diferitelor sisteme apoase care conțin $NiSO_4$ și rezultă, în parte, ca produși de deshidratare ale hidratului cu $7H_2O$. $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ există în două modificații stabile α și β dintre care α $NiSO_4 \cdot$ $\cdot 6H_2O$ tetragonal, se găsește în natură sub forma mineralului retgersit.

Heptahidratul $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ se găsește în natură sub forma mineralului *Morenosit* și cristalizează din soluție apoasă neutră la temperatura obișnuită sub formă de cristale verzi smaragd. Există în două modificații, una rombică și alta monoclină. În modificația rombică, în jurul fiecărui atom de nichel sînt grupate 6 molecule de apă, formînd octaedri aproape regulați, iar cîte 4 atomi de oxigen sînt grupați tetraedric, aproape regulat, în jurul unui atom de sulf. Cea de a șaptea moleculă de apă este legată de ionul SO_4^{2-} și contribuie probabil la stabilizarea rețelei.

La aer este eflorescent și devine verde deschis și opac. Eflorescența poate fi împiedicată prin păstrarea în vas închis sub presiunea proprie a vaporilor de apă. Prin încălzire pierde apă treptat, trecînd în hidrații inferiori.

În sistemul $NiSO_4$—Na_2SO_4—H_2O se formează deasupra temperaturii de 16,5° compusul $Na_2Ni(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. În sistemele $NiSO_4$—$M_2^ISO_4$—H_2O, în care M^I = K, NH_4, Rb, Cs, Tl^I se formează ca fază solidă la evaporare, sulfații dubli: $NiSO_4 \cdot M_2^ISO_4 \cdot 6H_2O$, izomorfi cu acei de Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Fe, Cu, (*sărurile Tutton*).

Azotatul de nichel hexahidratat, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, rezultă ca fază solidă în sistemul $Ni(NO_3)_2-H_2O$; la 54° trece în tetrahidrat. Din determinările roentgenografice s-a stabilit că are o rețea triclinică. Din spectrul de reflexie în UV al substanței pulverizate, se constată o bună concordanță a maximului de absorbție cu acela al $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ sau $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, ca și în soluție, ceea ce pledează pentru existența ionului complex $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Prin încălzire lentă, hexahidratul trece la $\sim$ 45° în tetrahidrat, care la $\sim$ 80° se transformă în dihidrat. Între 120° și 145° acesta se descompune trecînd în azotat bazic $Ni(NO_3)_2 \cdot 2Ni(OH)_2$, care este stabil pînă la $\sim$ 200°, cînd trece în NiO.

Carbonatul de nichel, $NiCO_3$, se obține prin deshidratarea termică a mono- sau dihidratului, ca și prin încălzirea la 100—150° a carbonatului bazic, în suspensie apoasă, cu CO_2 la presiune de 50—75 atm, în autoclave sub agitare și uscare apoi la 100°. Cristalizează romboedric și este izomorf cu carbonații de Fe, Co, Mn. Este antiferomagnetic. Din spectrul în IR și de RPE rezultă că prin descompunerea termică la aer, chiar la 900° tot mai există $NiCO_3$ nedescompus, iar oxidul care rezultă nu conține nichel metalic (spre deosebire de descompunerea în vid).

Carbonatul de nichel hidratat, $NiCO_3 \cdot 6H_2O$, se găsește în natură ca mineral — *Hellyerit.*

Se formează prin șederea (aproximativ 10 zile) unei soluții obținute prin amestecarea soluțiilor de 2g NH_4HCO_3 în 150 ml H_2O saturată la 0° cu CO_2 și 4g $Ni(NO_3)_2$ în 350 ml H_2O la 0°. Se mai obține prin agitarea în autoclavă, a carbonatului de nichel fin pulverizat, în suspensie apoasă, sub o presiune de 50 atm CO_2.

Dihidratul $NiCO_3 \cdot 2H_2O$ se obține prin introducerea a 67 g $NaHCO_3$ și 132 ml dintr-o soluție apoasă de $NiCl_2$ (care conține 177 g/l) în 132 ml de apă caldă (la 44°—49°) sub agitare; se diluează cu H_2O la 378 ml, se spală precipitatul cu apă prin centrifugare și se usucă în curent de aer uscat. Prin încălzire moderată pierde o moleculă de apă și trece în $NiCO_3 \cdot H_2O$ galben verzui, care prin încălzire mai departe se deshidratează complet. $Ni(HCO_3)_2$ solid se obține prin tratarea (timp scurt) carbonatului bazic de nichel cu apă și bioxid de carbon la temperatură între 220° și 250° în autoclavă.

17.1.3.5.9. COMBINAȚII COMPLEXE

Nichelul are proprietatea de a forma combinații complexe în toate stările de oxidare; în special stările inferioare (I—, O, +I) și stările superioare (III și IV) sînt stabilizate prin coordinare.

Se cunoaște un număr extraordinar de mare de combinații complexe, în care nichelul funcționează în starea de oxidare II, compușii avînd o structură octaedrică, tetraedrică sau plan-pătratră. Însă s-a putut dovedi că între aceste tipuri structurale există adeseori unele echilibre complicate, care depind în general de temperatură și uneori de concentrație.

Compuși cu structură octaedrică. După cum s-a văzut mai înainte, soluțiile apoase ale sărurilor de Ni(II) și chiar o serie de cristalohidrați ai sărurilor de nichel, ca $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ conțin ionul $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, de culoare verde. Aceste molecule de apă pot fi însă înlocuite cu alte molecule neutre ca amoniac și amine, formînd compuși de coor-

dinație, ca de exemplu, $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]$ $(NO_3)_2$, $[Ni(NH_3)_6]X_2$, $[Ni\ en_3]X_2$ care sînt colorate în albastru sau albastru-violet. Acest fapt se datorește deplasării celor trei benzi de absorbție (corespunzătoare celor trei tranziții spin permise) spre lungimi de undă mai mici, prin înlocuirea apei cu alți liganzi care se află spre celălalt capăt al seriei spectrochimice. În concordanță cu existența a doi electroni impari și în funcție de mărimea contribuției orbitale, momentele magnetice ale acestor compuși variază între 2,9 și 3,4 M.B. O excepție pare să fie combinația diamagnetică $[NiA_3]^{2+}$, în care $A = o-$*fenilen-bis (dimetilarsină)* datorată probabil unui cîmp al liganzilor foarte puternic.

Compuși cu structură tetraedrică. Se cunosc mai multe clase, dintre care cele mai importante sînt de tipul: NiX_4^{2-}, $NiL_2X_3^-$, NiL_2X_2 (în care X = halogen, L = amină, fosfină, arsină, fosfinoxid sau arsinoxid) precum și combinațiile complexe chelatice, $Ni(L—L)_2$ cu izopropil și butilsalicilaldimină. În general aceste combinații complexe tetraedrice, cu liganzi identici, sînt colorate intens în albastru, benzile de absorbție avînd intensități mari, iar momentele magnetice sînt cuprinse între 3,7 și 4,0 M.B. datorită contribuției orbitale. În cazul compușilor cu doi liganzi diferiți, care se află destul de departe unul de celălalt în seria spectrochimică. cum ar fi de exemplu Cl^- și $(C_6H_5)_3P$ momentele magnetice se găsesc în domeniul valorilor găsite pentru combinațiile octaedrice.

Compuși cu structură plană. Acești compuși cu nichelul tetracoordinați sînt de tip spin minim (diamagnetice). De obicei sînt colorate în roșu, galben sau brun (datorită prezenței unei benzi de absorbție de intensitate medie, în domeniul 450—600 nm. Ca tipuri reprezentative se pot menționa: $[Ni(CN_4)^{2-}$ portocaliu-deschis, $Ni(DMG)_2$ roșu închis, $[Ni\ acac_2]$ roșu, unii salicilaldiminatocomplecși $Ni(O\cdot C_6H_4\cdot CH:NR)_2$, unii compuși de tip NiL_2X_2 roșii bruni (în care L = amină, fosfină sau arsină) de exemplu $[Ni\{P(C_2H_5)_3\}_2Br_2]$, $[Ni\{As(C_2H_5)_3\}_2I_2]$, și unii chelați complecși în care ligantul este, de exemplu, stilbendiamină $(C_6H_5)_2(CH)_2(NH_2)_2$.

Compuși pentacoordinați. Se cunosc și unii compuși ai Ni(II) cu liganz polidentați ca $N[CH_2\cdot CH_2N(CH_3)_2]_3$ tris- (2-dimetilamino-etil) amină, $P[CH_2CH_2CH_2As(CH_3)_2]_3$, tris- (3-dimetilarsinopropil) fosfină, ca de exemplu $[NiXC_{15}H_{36}As_3P]ClO_4$ ($X = NO_2$, Cl, Br, I, CN, SCN, SeCN. Compusul cu X = CN, studiat roentgenografic, are o structură de bipiramidă trigonală. Pe baza asemănării spectrului de absorbție în vizibil și U.V. al celorlalți compuși, cu cel în care X = CN și pe baza identității unor proprietăți fizice și chimice, s-a conchis că toți au o structură de bipiramidă trigonală, fosfina funcționînd ca un ligand tetradentat, iar nichelul avînd numărul de coordinație 5 (*Terzis* și al. 1970).

Combinații complexe ale Ni(III). În comparație cu cobaltul, nichelul se pretează mai puțin la formarea de combinații complexe în starea de oxidare III. Se cunosc însă unele combinații de tipul $[Ni\ en_2Cl_2]X$ în care $X = NO_3$, Cl, Br, ClO_4. Compusul $[Ni\ en_2Cl_2]Br$, ca și $[Ni\ en_2Br_2]Br$ obținuți prin oxidarea cu brom a unei soluții de $[NiCl_2en_2]$ în alcool metilic sau a unei suspensi de $[Ni\ en_2Br_2]$ în CCl_4 de culoare roșie, respectiv brună închis au un moment magnetic de 1,90 M.B. corespunzînd la un electron impar. Prin oxidarea compusului $[Ni\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_3Cl_2]$ cu oxigen, în prezența unui exces de ioni Cl^- s-a obținut un precipitat verde

de $[Ni\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_2Cl_2]Cl$ care pe baza unor determinări fizice și în special pe determinări magnetice s-a constatat că are un electron impar ($\sim$ 1,9 M.B.). Prin tratarea compușilor $[Ni\{(C_2H_5)_3P\}_2X_2]$. (X = Cl, Br), cu NOCl sau brom în anumite condiții, s-au obținut compuși de tipul $[NiX_3\{(C_2H_5)_3P\}_2]$, monomeri, cu un electron impar. Deoarece momentul de *dipol* este zero, ar avea o structură simetrică de bipiramidă trigonală.

Combinații complexe ale Ni(IV). În această stare de oxidare a nichelului există un număr relativ mic de combinații complexe dar multe dintre acelea cunoscute sînt foarte bine caracterizate.

Astfel se cunosc compușii $M^I_2NiF_6$ (în care M^I = K, Rb, Cs), care se obțin din reacțiile între $NiCl_2$ și MCl anhidru, încălzite, în creuzet de alumină sinterizată, în curent de fluor. Compușii de culoare roșie cristalizează într-o rețea cubică de tip K_2PtCl_6.

Determinările magnetice pe K_2NiF_6 au condus la un moment magnetic nul. Sînt puțin stabile la aer, iar cu apa hidrolizează cu degajare de oxigen.

Alți compuși ai Ni (IV) sînt $Na[NiIO_6] \cdot H_2O$ și $K[NiIO_6] \cdot {}^1/_2H_2O$ de culoare roșu purpur; determinările magnetice conduc la un moment magnetic de aproximativ 1,2 M.B., ceea ce ar putea fi datorită unor impurități (Ni^{3+}).

Prin oxidarea compusului $[Ni^{III}Cl_2\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_2]Cl$ și tratare cu $HClO_4$ 30% se obține $[Ni^{IV}Cl_2\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_2](ClO_4)_2$ de culoare albastră închis, verzui, slab feromagnetic cu μ_{ef} = 0,7 MB. Prin reducerea cu SO_2 trece în $[Ni^{III}Cl_2\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_2]ClO_4$.

Se cunoaște și compusul $[Ni^{IV}Br_2\{C_6H_4As(CH_3)_2\}_2](ClO_4)_2$.

Combinații complexe ale nichelului în stări de oxidare joasă (I, O, I).

Dintre acestea cele mai numeroase sînt acelea cu Ni^0.

Starea de oxidare *I*- este reprezentată prin anionul $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$, a cărui structură nu se cunoaște. Acest anion există în compusul $H_2Ni_2(CO)_6$ care se formează în soluție de NH_3 lichid și sub forma compușilor solizi $[Niphen_3]$ $[Ni_2(CO)_6]$ și $[Fe\ phen_3][Ni_2(CO)_6]$.

Combinațiile complexe cu Ni° sînt toate molecule tetraedrice în care atomul de nichel este înconjurat de 4 liganzi de tip π.

În primul rînd trebuie să fie menționat tetracarbonilul de nichel, $Ni(CO)_4$, precum și diferiții derivați de tipul general $Ni(CO)_{4-n}L_n$, în care L = izonitrili (izocianuri), RNC, R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5, fosfine, halogenofosfine, arsine, ca de exemplu: $Ni(CO)_2\{P(C_6H_5)_3\}_2$, $Ni(CO)_{4-n}(PF_3)_n$ (n = 1, 2, 3), $Ni(CO)_{4-n}(PCl_3)_n$ (n = 1, 2, 3); $Ni(CO)_2\{As(C_6H_5)_3\}_2$.

Se cunosc și compuși de forma NiL_4, cu izocianuri RNC(R = metil, fenil, p-tolil, naftil) cu fosfine sau halogenofosfine, ca de exemplu $[Ni\{P(C_6H_5)_3\}_4]$, $[Ni(PX_3)_4]$, în care X = F, Cl, Br.

Deosebit de interesant este compusul $K_4[Ni(CN)_4]$, care se obține prin tratarea combinației complexe $K_2[Ni(CN)_4]$ cu exces de potasiu metalic în amoniac lichid.

Mult mai rar sînt compușii cu Ni^I. Ca reprezentanți pot fi menționați: $K_4[Ni_2(CN)_6]$, cu structură necunoscută și foarte instabil, $[C_5H_5NiCO]_2$, $[NiX\{P(C_6H_5)_3\}_2]$ X = Cl, Br, I; $[NiX[P(C_6H_5)_3\}_3]$, X = Cl, Br, I; $[Ni(C_6H_5S)\{P(C_6H_5)_3\}_2]_2$, un complex binuclear diamagnetic, cu 2 punți de S și care posibil conține și o legătură Ni—Ni.

17.2. METALE PLATINICE (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)

Denumirea de metale platinice se acordă celor şase metale tranziţionale din seria 4*d* şi 5*d*, ce fac parte din grupa VIII B. Asemănarea dintre aceste elemente este foarte mare atît din punct de vedere fizic, cît şi chimic; asemănarea este o consecinţă a structurii electronice similare, a mărimii razei atomice care variază foarte puţin, a potenţialelor normale mari, primul potenţial de ionizare scăzut, tendinţa accentuată a tuturor metalelor platinice de a forma compuşi coordinativi corespunzînd diverselor trepte de valenţă.

Toate metalele platinice au multiple întrebuinţări, atît în stare pură, cît şi sub formă de aliaje, datorită rezistenţei chimice şi proprietăţilor catalitice.

17.2.1. ISTORIC ŞI STARE NATURALĂ

Cum metalele platinice au proprietăţi foarte asemănătoare şi potenţiale normale mari şi apropiate se găsesc în natură sub formă de soluţii solide (deci prezintă izomorfism atomic), constituind componentele *platinei native*. Mineralele care fac parte din grupa platine native sînt reprezentate printr-un număr mare de specii de minerale şi varietăţile lor ce conţin Pt, Ir, Pd, Rh, precum şi alte metale rare printre care Mo (0,006%) şi Re (0,002 – 0,00008%). O particularitate caracteristică mineralelor din grupa platinei native constă în faptul că în compoziţia lor nu intră deloc ca amestecuri izomorfe Ru şi Os. Grupa osmiu-iridiu, de asemenea se caracterizează prin înlocuirea izomorfă, formînd soluţii solide cu rodiu şi în special cu ruteniu, dar nu şi cu paladiu şi platina.

Descoperirea metalelor platinice este strîns legată de prelucrarea platinei native, pecum şi a aliajelor osmiu-iridiu; astfel, în anul 1803, *S. Tennaut* în fracţiunea greu solubilă, rezultată prin acţiunea apei regale asupra platinei brute, identifică existenţa osmiului care în prezenţa oxidanţilor puternici degajă OsO_4, iritant şi cu miros specific (după cuvîntul grecesc *osme* care înseamnă mirositor). Totodată la purificarea osmiului din platina brută descoperă un alt metal platinic, iridiu, denumire ce a fost dată după cuvîntul grecesc *iridis*, care înseamnă curcubeu (soluţiile sărurilor de iridiu fiind multicolore. Abia în 1844 *K. Klaus* în reziduurile de la prelucrarea minereurilor de platină identifică un alt metal platinic, ruteniu; numele vine de la *Rutenia*, care în limba latină înseamnă Rusia. Tot în anul 1803 *W. H. Wollaston* în platina nativă, descoperă alte două metale platinice, care dau sisteme izomorfe rodiu şi paladiu, primul formînd săruri colorate în roz, după cuvîntul grecesc rhodon care înseamnă roz, al doilea după planeta *Pallas*, care fusese descoperită cu un an înainte, de un bun amic al său. Cel de al şaselea metal platinic a fost obţinut în stare pură abea în anul 1845, după cunoaşterea celorlalte metale platinice. Numele de platină vine de la cuvîntul spaniol *plata* care înseamnă argint. De fapt platina nativă era cunoscută din 1735 în nisipurile aurifere ale rîului Pinto din Columbia şi era considerată ca argint falsificat.

Metalele platinice sînt elemente rare, răspîndirea în scoarța pămîntului fiind cuprinsă între $10^{-5} - 10^{-6}$ %. Se găsesc în natură sub formă de aliaje, platină nativă și aliaj osmiu-iridiu. Deși toate cele șase metale ale grupei platinice au multe proprietăți comune, atît fizice cît și chimice, comportarea lor în natură nu este aceeași. Elementele Pd și Pt se comportă diferit de Ru și Os, de aceea nu formează amestecuri izomorfe; Rh și Ir care ocupă o poziție intermediară formează și cu unele și cu altele aliaje, uneori chiar alături cu Fe, Ni, Cu. Pe de altă parte, Pd și Pt pot forma compuși cu S, Se, Te, As, cristalizează în sistemul cubic (asemănător cu Ni, Cu) comportare net diferită de a Ru și Os. Mineralul cel mai des întîlnit în platina nativă este *polixenul* (denumire dată abundenței amestecurilor izomorfe); după conținutul în metale platinice se intitulează platină *iridiferă*, platină *paladiferă*, platină *rodiferă* și platină *nicheliferă*; precum și *laurit* RuS_2.

În grupa osmiridiu, întîlnim mineralele: *newjanskit* (Os—Ir *sasertskit* (Os—Ir), ce conțin 46,8—77% Ir; s-a găsit iridiu în fierul meteoric și a fost pusă în evidență prezența iridiului în fotosfera soarelui. Paladiul și platina formează și combinații cum sînt: *cooperit* (PtS), *braggit* (Pt, Pd, Ni)S, *stibiopaladinit* (Pd_3Sb), *stanopaladit* (Pd_3Sn_2), *paladit* (PdO) etc.

17.2.2. METODE DE OBȚINERE

Metodele de extragere variază în funcție de concentrația metalelor platinice și elementelor asociate din minereul respectiv. În cazul sulfurilor de nichel-cupru, care reprezintă o sursă importantă de metale platinice și aur se procedează astfel: minereul se concentrează prin metoda gravitației și flotației după care concentratul se topește cu var, cocs și nisip și se introduce în convertizor Bessemer. Mata (sulfuri de Cu și Ni) rezultată se topește apoi cu sulfat de sodiu cînd se formează un strat superior de Cu_2S și Na_2S și un strat inferior de NiS. Ultimul strat ce conține NiS este calcinat la NiO, apoi este redus cu cocs și metalul se toarnă ca anod. Stratul ce conține sulfură de cupru de asemenea este redus și transformat în anod. Nămolurile anodice de la electroliză conțin metale platinice, argint și aur și reprezintă un concentrat bogat în metale platinice.

În vederea rafinării și separării metalelor platinice, pulberea platinei native, minereurilor platinice sau concentratele minereurilor platinice sînt supuse unor metode de separare variate, complicate și laborioase, conducînd la metale de puritate peste 99,5%. Etapele de separare depind de reacțiile specifice și anume:

a) Osmiu și ruteniu nu sînt atacate de acizi, în timp ce paladiul este ușor solubil în acid azotic; celelalte metale sînt mai mult sau mai puțin solubile în apă regală.

b) Osmiu și ruteniu sînt atacate prin topire alcalină oxidantă, de exemplu Na_2O_2 sau NaOH și $NaClO_3$, topitura se dizolvă în apă cu formare de osmiați și rutenați. Rutenații sînt reduși în mediu de alcool și apă, la $RuO_2 \cdot nH_2O$ (precipitat negru greu solubil), în timp ce osmiul rămîne în soluție ca

osmiat (VI) care poate fi precipitat sub formă de sare de amoniu. Elementele se pot purifica prin distilarea tetroxizilor.

c) Reducerea cu $FeSO_4$ a soluțiilor ce conțin clorurile celorlalte metale în stări de valență superioare, produce precipitarea aurului și transformarea Rh, Ir și Pd în săruri în stări de valență inferioare, afară de ionul $[PtCl_6]^{2-}$ care este cel mai stabil cloroanion la hidroliză și poate fi precipitat sub formă de sare de amoniu — $(NH_4)_2[PtCl_6]$.

d) Rodiu și ridiu pot fi precipitate sub formă de oxizi hidratați, prin tratarea soluțiilor ce conțin Rh(III) și Ir(III) cu ClO_2^- și BrO_3^- în mediu tamponat $NaHCO_3$.

e) O metodă bună, în fază de laborator, pentru separarea platinei (probabil nu va fi aplicată industrial) este extragerea cu eter sau acetat de etil a complexului roșu de Pt(II) ce conține ionul $SnCl_3^-$, complex ce se formează la reducerea soluției de $PtCl_6^{2-}$ cu $SnCl_2$ în mediu de acid clorhidric, de anumită concentrație.

f) Se poate face separarea rodiului de paladiu, platin și iridiu bazîndu-ne pe diferența de solubilitate în etanol a hexaclorometalaților de sodiu: astfel hexaclororodiatul (III) de sodiu, fie hidratat, fi anhidru, este greu solubil și poate fi separat de sărurile de sodiu ale *hexacloropaladatului*(IV), *-platinatului*(IV) și *iridatului*(IV) (toate trei fiind solubile în etanol). Aplicînd diferite scheme de separare bazate pe principiile enunțate mai sus, se prepară apoi hexaclorometalații de amoniu respectivi.

Metalele platinice se obțin sub formă spongioasă sau pulbere prin calcinarea acestor compuși ușor volatili și care nu produc impurificări ale probelor (fig. 17.7).

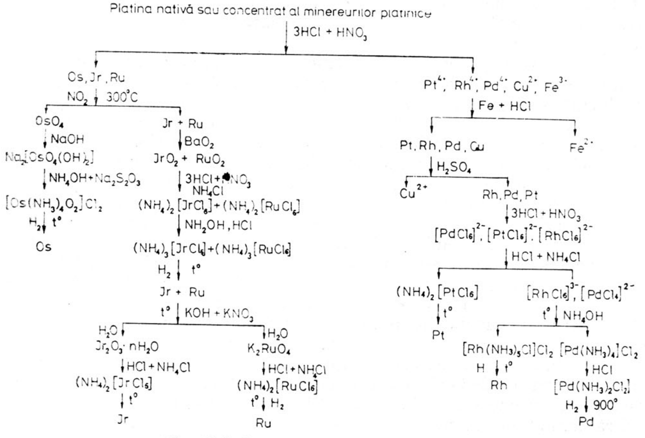


Fig. 17.7. Separarea metalelor platinice.

De fapt aproape toţi compuşii binari şi complecşi ai metalelor platinice dau prin încălzire, la temperaturi în jur de 200°C, metale; osmiul se oxidează la produsul volatil OsO_4, iar ruteniul încălzit la roşu formează RuO_2, aşa că este necesară totuşi reducerea cu hidrogen. Metalele se mai pot obţine de asemenea prin reducerea sărurilor sau complecşilor, în mediu acid, cu magneziu, zinc, hidrogen molecular sau alţi agenţi reducători cum este acid oxalic sau formic sau electrolitic, în condiţii specifice.

17.2.3. PROPRIETĂŢI

Metalele platinice fac parte din grupa VIII B şi în baza structurii electronice se pot grupa în trei diade Ru—Os, Rh—Ir şi Pd—Pt. În tabelul alăturat (tabelul 17.2) sînt trecute cele mai importante proprietăţi fizice ale metalelor platinice.

Proprietăţi fizice. Metalele platinice, în stare compactă sînt albe-argintii, cristalizează în structură cubică cu feţe centrate, afară de Ru şi Os care cristalizează în reţea hexagonal compactă; sub formă de pulbere sînt cenuşii-negre. Semnalăm faptul că numai ruteniul prezintă fenomenul de alotropie; se cunosc patru modificaţii alotropice şi anume: α—Ru stabil de la 0° —1035°C, β—Ru stabil între 1035—1190°C, γ—Ru stabil în intervalul 1190—1500°C şi δ—Ru de la 1500°C pînă la punctul de topire; se mai cunoaşte o modificaţie explozivă a ruteniului, sub formă de pulbere, care se obţine prin dizolvarea aliajului Ru—Zn în HCl. Din punct de vedere al densităţii metalele platinice se pot împărţi în două grupe (cele două triade) metale platinice uşoare, densitatea $\sim$ 12 g $\cdot$ cm^{-3} (Ru, Rh, Pd) şi metale platinice grele, densitatea $\sim$ 22 g $\cdot$ $\cdot$ cm^{-3} (Os, Ir, Pt).

În ce priveşte proprietăţile mecanice şi capacitatea de a fi prelucrate prin presiune se constată următoarele: ruteniul şi osmiul sînt casante, încît nu pot fi prelucrate prin presiune şi se obţin sub forma unor picături; rodiul şi iridiul casante, greu de prelucrat sub presiune, depinde de puritate, se pot pili şi poliza; rodiul pur este maleabil la 800°C şi poate fi laminat în foi şi tras în sîrme; paladiul şi platina pure se pot forja şi trage la rece, datorită plasticităţii se pot obţine foi şi sîrme; proprietăţile mecanice se îmbunătăţesc prin prelucrare sub presiune (în cazul paladiului depinde nu numai de puritatea metalului, dar şi de cantitatea de hidrogen pe care o conţine, hidrogenul dizolvat măreşte duritatea paladiului şi îl face fragil la rece).

Punctele de topire sînt cuprinse între 1552°—3050°C variază în următoarea ordine Pd $<$ Pt $<$ Rh $<$ Ru $<$ Ir $<$ Os; iar căldura latentă de topire în şirul Pt $<$ Ir $<$ Pd $<$ Os $<$ Ru $<$ Rh fiind cuprinsă între 23,7—52 cal $\cdot$ g^{-1}.

Volatilitatea metalelor platinice la temperaturi înalte a fost studiată de diferiţi cercetători; s-a constatat că la încălzirea metalelor la temperatura de 1300°C, în aer, scăderea volatilităţii are loc în ordinea Os, Ru, Ir, Pd, Pt şi Rh. Temperaturile de fierbere sînt cuprinse între 3127°—4230°C, stabilindu-se următoarea ordine Pd $<$ Ru $<$ Rh $<$ Pt $<$ Ir $<$ Os. Cu creşterea temperaturii căldura atomică a metalelor platinice creşte liniar, valorile cele mai mari le prezintă platina.

Tabelul 17.2

Proprietăți fizice ale metalelor platinice

Element / Proprietate	Ruteniu Ru	Osmiu Os	Rhodiu Rh	Iridiu Ir	Paladiu Pd	Platina Pt
Numărul atomic	44	76	45	77	46	78
Masa atomică	101,07	190,20	102,905	192,22	106,40	195,09
Compoziția izotopică (%)	104(18,67) 102(31,52) 101(17,01) 100(12,70) 99(12,81) 98(2,22) 96(5,50)	192(40,90) 190(26,40) 189(16,2) 188(13,30) 187(1,64) 186(1,59) 184(0,018)	103(100)	193(61,50) 191(38,50)	110(13,50) 108(26,70) 106(27,10) 105(22,60) 104(9,30) 102(0,80)	196(25,40) 195(33,70) 194(32,80) 192(0,78) 190(0,0006) 198(7,23)
Configurație electronică	[Kr]$4d^7 5s^1$	[Xe]$5d^6 6s^2$	[Kr]$4d^8 5s^1$	[Xe]$5d^7 6s^2$]	[Kr]$4d^{10} 5s^0$	[Xe]$5d^9 6s^1$
Structura cristalină	hexagonal compactă	hexagonal compactă	cub cu fețe centrate	cub cu fețe centrate	cub cu fețe centrate	cub cu fețe centrate
Volumul atomic la 20°C ($cm^3 \cdot atom \cdot g^{-1}$)	8,27	8,43	8,29	8,54	8,86	9,10
Densitate la 20°C ($g \cdot cm^{-3}$)	12,30	22,70	12,42	22,65	11,97	21,45
Raza atomică (Å)	1,34	1,35	1,34	1,36	1,37	1,39
Raza ionică (Å)	Ru^{4+}(0,65)	Os^{4+}(0,66)	Rh^{3+}(0,68)	Ir^{4+}(0,66)	Pd^{2+}(0,80) Pd^{4+}(0,65)	Pt^{2+}(0,80) Pt^{4+}(0,65)
Duritatea (Moh)	6,4	7,0	6	6,25	4,8	4,3
Temperatura de topire (°C)	~2310	~3050	1960	2443	1552	1769
Temperatura de fierbere (°C)	3727	4230	3729	4130	3127	3827
Căldura specifică la 20°C ($cal \cdot g^{-1} \cdot grad^{-1}$)	0,059	0,031	0,058	0,031	0,056	0,032

Tabelul 17.2 (continuare)

Element / Proprietate	Ruteniu Ru	Osmiu Os	Rhodiu Rh	Iridiu Ir	Paladiu Pd	Platina Pt
Căldura de formare a atomilor în stare gazoasă la 25°C (kcal)	160	174	138	165	93	121,60
Susceptibilitatea magnetică $\chi \cdot 10^{-6}$ u.e.m. la 18°C	0,43	0,04	1,10	0,13	5,40	1,10
Rezistivitatea ($\mu\Omega \cdot cm$)	7,64	9,50	4,70	6,10	10,88	10,96
Energia de ionizare (eV)						
$M \xrightarrow{-e^-} M^+$	7,36	8,70	7,46	9,20	8,33	9,00
$M^+ \xrightarrow{-e^-} M^{2+}$	16,76	15,00	18,07	16,00	19,42	18,56
$M^{2+} \xrightarrow{-e^-} M^{3+}$	28,46	25,00	31,05	27,00	32,92	28,55
$M^{3+} \xrightarrow{-e^-} M^{4+}$	46,52	40,00	45,63	39,00	48,77	41,13
$M^{4+} \xrightarrow{-e^-} M^{5+}$	62,90	54,00	66,70	57,00	65,60	54,80
$M^{5+} \xrightarrow{-e^-} M^{6+}$	80,60	68,00	85,20	72,00	89,90	75,30
Potențialul normal (E°) la la 25°C (V)						
M/M^{2+}	+0,45	+0,70	+0,60	—	+0,83	+1,20
M/M^{3+}	—	—	+0,70	+1,0	—	—
Răspîndirea elementelor în scoarța pămîntului (%) (parametri Clark)	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Conductivitatea termică a fost determinată atît la presiunea normală, cît și la presiuni ridicate, valorile sînt cuprinse 0,140—0,167 $W \cdot cm^{-1} \cdot grad^{-1}$. Pe baza acestor date, s-au calculat coeficienții de variație a conductivității termice a metalelor platinice cu presiunea, găsindu-se valori în jur de $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ pentru 1 $kg \cdot cm^{-2}$.

Coeficientul de dilatare termică (între 0—100°C) pentru metalele platinice este cuprins între $6{,}5 \cdot 10^{-6}$—$11{,}6 \cdot 10^{-6}$, paladiul și platina avînd valorile cele mai mici și foarte apropiate de coeficientul de dilatare liniară a sticlei.

Rezistivitatea metalelor platinice este maximă pentru Pt, Pd și Os ($\sim$ 10 $\mu\Omega \cdot cm$). S-au calculat coeficientul de temperatură a rezistivității tuturor metalelor platinice, în intervalul 25—100°C, valorile fiind cuprinse între 0,0037—0,0045. Din punct de vedere magnetic sînt slab paramagnetice.

Din punct de vedere chimic metalele platinice se caracterizează prin reactivitate redusă; ceea ce reprezintă un aspect comun; diferențierile apar datorită energiilor de ionizare, potențialelor redox, stabilității stărilor de oxidare, stereochimiei etc. Ținînd seama de toate aceste aspecte, proprietățile chimice ale metalelor platinice se pot trata pe diade: Ru-Os, Rh-Ir și Pd-Pt.

Ruteniul și osmiul sînt extrem de stabile față de acizi minerali, se pot dizolva numai prin topire alcalină oxidantă, de exemplu hidroxid alcalin și peroxid alcalin, clorat alcalin etc. Rh și Ir nu sînt atacate de acizi minerali, nici chiar în apă regală cînd sînt în stare compactă; rodiul în stare fin divizată sau spongios se poate dizolva în apă regală sau în acid sulfuric concentrat fierbinte. Ambele metale se dizolvă în HCl concentrat sub presiune de oxigen sau amestec de $NaClO_4$ și HCl la 125—150°, în tub închis. La temperaturi ridicate, clorul atacă aceste metale formînd trihalogenurile respective. Pd și Pt sînt cele mai reactive dintre metalele platinice. Paladiul se dizolvă în acid azotic; în stare masivă este atacat încet, dar se poate accelera reacția prin prezența oxigenului și oxizilor de azot. Sub formă spongioasă, Pd se dizolvă încet în HCl, în prezența clorului sau oxigenului. Platina este mult mai rezistentă la acizi și se dizolvă ușor în apă regală și chiar în HCl în prezența aerului [$E^\circ = 0{,}73$ $V(Pt^{2+}/Pt)$ și $E^\circ = 0{,}68$ $V(Pt^{4+}/Pt^{2+})$]. Caracteristic pentru paladiu este proprietatea de a adsorbi cantități mari de hidrogen. La temperatura obișnuită fluorul, clorul, oxigenul, sulful, azotul, fosforul, arsenul nu reacționează cu metalele platinice, ci numai la temperaturi înalte formînd compuși binari sau coordinativi.

Metalele platinice formează aliaje cu foarte multe metale, aliaje ce sînt folosite în diverse domenii: Pd-Rh; Pd-Pt; Pt-Ir; Pd-Au; Pt-Rh; Os-Ir; Pt-Pd-Rh; Pt-Rh-Ru; Pd-Au-Pt; Pd-Au-Ag; Pd-Ag-Co; Pt-Rh-Ta; Pd-Ir-Pt-Au; Pd-Au-Ag-Cu etc.

17.2.4. ÎNTREBUINȚĂRI

Metalele platinice datorită punctelor de topire ridicate rezistenței la acțiunea agenților chimici, tendinței de aliere, formării de compuși coordinativi cu hidrocarburi nesaturate, prezintă multiple aplicații în industria electro-

tehnică, chimică (catalizatori și ustensile de laborator), tehnica măsurării temperaturilor etc. Metalele platinice se folosesc ca atare sau aliate fie între ele, fie cu alte metale (Au, Ag). Metalele platinice și aliajele datorită rezistenței mecanice sînt folosite la contacte electrice, ace pentru aparate înregistratoare de sunete, vîrfuri de penițe sau compase: Ru-Ir, Ru-Os, Pt-M, Pd-M, Pd, Ir, Os-Ir cu 1–25% Ir (prezența Ir mărește duritatea) Pt-Pd-Ru. Aliajul Ir-Pt datorită rezistenței mecanice și faptului că nu-și schimbă dimensiunile și nu se oxidează este folosit la confecționarea etaloanelor pentru măsuri și greutăți. Unele din metalele platinice fiind maleabile și plastice (Pt, Ir, Pd) pot fi trase în fire, sîrmă, foi fine și folosite în diferite scopuri. Platina avînd același coeficient de dilatare ca sticla se folosește pentru confecționarea de borne la becurile de incandescență.

În stare pură Pt, Pd, Rh, Ir sînt folosite pentru acoperirea unor piese, dat fiind capacitatea bună de reflexie a metalelor platinice. Urmărindu-se capacitatea de reflexie în funcție de lungimea de undă se constată că această proprietate crește odată cu creșterea lungimii de undă (s-a urmărit în intervalul 4000–8000 Å), în ordinea Pd > Pt > Ir > Rh. Metalizarea se poate realiza prin depunerea electrolitică (Pd, Pt, Ir) sau termic (Rh) în atmosferă de argon sau neon. Rodiu se folosește la reflectoare pentru proiectare, capacitatea sa de reflexie este puțin influențată la scăderea temperaturii, rezistă la acțiuni mecanice, de aceea înlocuiește argintul.

Metalele platinice sau aliajele lor prezintă o mare rezistență la temperaturi ridicate, de aceea se folosesc în tehnica temperaturilor ridicate, termocupluri: Pt, Pd, Pd-Pt, Rh-Pt; adaosul de rodiu la platină mărește rezistența la cald, astfel că aliajul cu 10% Rh se utilizează pentru sîrmele de termoelemente, platin-platinrodiu, destinate pentru temperaturi pînă la 1600°C. Aceste termoelemente își mențin bine proprietățile termoelectrice, nu prezintă variații în timp. La temperaturi și mai ridicate se poate utiliza un termoelement din Ir-IrRh, cu 60%Rh, care permite determinarea sigură a temperaturilor pînă la ~ 2000°C. Datorită rezistenței la acțiunea reactivilor chimici (în special la acizi) se confecționează ustensile de laborator (aparatură, catozi, filtre, creuzete din Pt, Pt-Ir, Os-Ir (prezența Ir mărește rezistența la acțiunea chimică pînă la 900°C) Pt-Rh, Pt-Rh-Ta etc.

Platina și paladiul, sub formă de aliaje cu Ir sau Au se utilizează pe scară tot mai largă în medicină, la fabricarea instrumentelor chirurgicale tehnică dentară. Proprietatea paladiului de a dizolva cantități însemnate de hidrogen, și de a-și micșora această solubilitate la mărirea temperaturii, a dus la utilizarea paladiului în tehnica vidului.

În industria chimică metalele platinice, aliajele lor, precum și unele combinații sînt folosite drept catalizatorii; astfel, Pd, Pt, Os sau Ir, sub formă coloidală, la fabricarea acidului sulfuric prin metoda de contact, sinteza amoniacului, oxidarea amoniacului pentru fabricarea acidului azotic, dehidrogenarea alcoolilor, fabricarea unor vitamine, hidrogenarea grăsimilor; aliajele Pt-Pd, Pt-Os la oxidarea hidrocarburilor, hidrogenarea acetonei, hidrogenarea vinil-2-furan în fază de vapori; polimerizarea olefinelor în prezența IrX_3 și alchilaluminiu etc.

17.2.5. COMBINAŢIILE METALELOR PLATINICE

Metalele platinice formează în diverse trepte de valenţă de la (II) la (VIII) compuşi binari, ternari şi coordinativi.

Compuşi binari. În această categorie semnalăm; halogenuri, oxizi, sulfuri, seleniuri, telururi, fosfuri, arseniuri, siliciuri, boruri.

Compuşii cordinativi, în care predomină oxocompuşii, halogenocompuşii, compuşii coordinativi ce conţin liganzi cu azot, fosfor, arsen, sulf. Caracteristic metalelor platinice este tendinţa de a forma compuşi cu *liganzi donori* — π (metalcarbonili, compuşi cu olefine şi acetilene). De asemenea este demn de semnalat capacitatea de a forma hidruri complexe, folosite în hidrogenarea catalitică şi izomerizări.

În continuare se va face o prezentare a principalelor caracteristici ale compuşilor metalelor platinice, pe grupuri de metale Ru-Os; Rh-Ir; Pd-Pt.

Ruteniul şi osmiul. Chimia acestor elemente se aseamănă cu chimia fierului, excepţie făcînd sulfurile şi fosfurile, precum şi complecşii cu liganzi donori π (CO şi $\pi - C_5H_5$). Stările superioare de valenţă (VI) şi (VIII) se obţin mai uşor decît la fier, existînd o chimie foarte dezvoltată a tetraoxizilor, MO_4, a oxohalogenurilor şi a oxoanionilor. Se poate face o analogie între chimia Ru şi Os cu aceea a Re, în special în ce priveşte oxocompuşii. Ruteniul formează, în mod deosebit, o serie de nitrozocompuşi care nu este întîlnită în cazul Ru sau Os. Semnalăm faptul că soluţiile apoase ale sărurilor de Ru şi Os conţin aquo- şi hidroxo-aquoanioni complecşi. Stările de oxidare şi stereochimia compuşilor Ru şi Os sînt trecute în tabelul următor (tabelul 17.3).

Tabelul 17.3

Stările de oxidare şi stereochimia Ru şi Os

Starea de oxidare	Număr de coordinare	Geometria	Exemple
Ru(−II)	4	tetraedric	$[Ru(CO)_4]^{2-}$
Ru(O), Os(O)	5	* B.P.T.	$Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, $Ru(CO)_3(PR_3)_2$
Ru(II), Os(II)(d^6)	5		$RuCl_2(PPh_3)_3$
	6	octaedric	$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, $[Os(CN)_6]^{4-}$, $[Ru(dipy)_3]^{2+}$, $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
Ru(III), Os(III) (d^5)	6	octaedric	$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[Os(dipy)_3]^{3+}$, K_3RuF_6, $[OsCl_6]^{3-}$
Ru(IV), Os(IV) (d^4)	6	octaedric	K_2OsCl_6, K_2RuCl_6, $[Os(diars)_2X_2]^{2+}$
	8	rutil	RuO_2

Tabelul 17.3 (continuare)

Starea de oxidare	Număr de coordinare	Geometria	Exemple
Ru(V), Os(V) (d^3)	5		RuF_5 (în vapori)
	6	octaedric	$KRuF_6$, $NaOsF_6$, $(RuF_5)_4$
Ru(VI), Os(VI) (d^2)	4	tetraedric	RuO_4^{2-}
	6	octaedric	RuF_6; $OsF_6[OsO_2Cl_4]^{2-}$, $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$, $[OsNCl_5]^{2-}$
Ru(VII), Os(VII) (d^1)	4	tetraedric	RuO_4^-
	6	octaedric	$OsOF_5$
Ru(VIII), Os(VIII) (d^0)	4	tetraedric	RuO_4, OsO_4, $[OsO_3N]^-$
	6	octaedric	$[OsO_3F_3]^-$, $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$

* B.P.T = bipiridină trigenală

Starea de valență (II) este caracteristică formării de combinații complexe. Metoda obișnuită de preparare constă în reducerea halogenurilor MX_3 și respectiv MX_4 sau halogenurilor complexe în prezența liganzilor. În unele cazuri chiar liganzii acționează ca reducători. Toți complecșii Ru(II) și Os(II) sînt octaedrici, diamagnetici și ușor oxidați.

Dacă soluțiile de clorură de ruteniu (III) sînt reduse cu hidrogen sub presiune, cu săruri de titan (III) sau electrolitic, se obține o colorație intens albastru, ce corespund hexaaquocationului $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$, ușor oxidabil chiar în prezența apei (potențialul redox Ru(III)/Ru(II) = 0,22 V). Aceste două metale formează complecși cu liganzi ce conțin azot (NH_3, dipy, CN^-, SCN^-) de exemplu: $[M(NH_3)_6]Cl_2$, $[M(dipy)_3]Cl_2$, $K_4[Ru(CN)_6]$, $[Ru(NH_3)_4(SO_2)Cl]Cl$. Caracteristic Ru(II) este formarea de compuși ce conțin gruparea RuNO, cum sînt:

$$K_2[RuNOCl_5],\ K_2[RuNO(CN)_5],\ [RuNO(NH_3)_4Cl_2,\ [RuNOCl_4(H_2O)].$$

Ruteniul și osmiul formează derivați ai metalcarbonililor cu liganzi fosfine: $Ru(CO)_2(R_3P)_2Cl_2$, $Ru(CO)(R_3P)_3Cl_2$ etc.

Stabilitatea mai mare a compușilor Ru(III) față de ai Os(III) se pune în evidență prin combinații complexe. Ru(III) și Os(III) formează halogenuri complexe ce conțin ionii $[RuF_6]^{3-}$, $[OsX_6]^{-3}$; amine complexe de forma $[M(NH_3)_6]X_3$, $[M(NH_3)_5X]X_2$, $[Ru(NH_3)_4X_2]X$, $[Mdipy_2X_2]X$ și $[M\text{phen}_2X_2]X$. Toți acești complecși sînt tip spin jos, cu un electron impar, de simetrie octaedrică cu $\mu_{ef} = 1{,}8-2{,}1$ MB. Tetravalența este caracteristică acestor două metale; în mod special sînt demne de semnalat halogenurile complexe ce conțin ionii $[MF_6]^{2-}$ și $[MX_6]^{2-}$ (unde X = Cl, Br), precum și hidroxohalogenurile complexe $M_2^I[MCl_5(OH)]$ și $M_4^I[Cl_5RuORuCl_5]$.

Caracteristic Ru(IV) este formarea anionilor de culoare roșie, ce conțin punți de oxigen între atomii de ruteniu, $[(NH_3)_5Ru-O-Ru(NH_3)_4-O-$ $-Ru(NH_3)_5^6]^+$. Ruteniul și osmiul funcționează în stare pentavalentă numai în fluorurile complexe de tip $M^I[MF_6]$, precum și în complexul $[M(en\text{-H})_3\ en I_2]\cdot 4H_2O$, în ultimul exemplu metalul ar fi octacoordinat.

Stările de valență superioare (VI), (VII), (VIII) sînt reprezentate prin tetraoxizii MO_4 și oxoanionii RuO_4^-, $[MO_2Cl_4]^{2-}$, MO_4^{2-}, $[MO_4X_2]^{2-}$, $[MO_2(OH)_2X_2]^{2-}$, $[MO_2(OH)_4]^{2-}$, $[MO_4(OH)_2]^{2-}$ și OsO_3N^-.

Rodiul și iridiul se diferențiază de celelalte două metale platinice, prin aceea că nu formează oxoanioni sau oxizi în trepte de valență superioare. Caracteristice sînt stările de valență (I), (III) și (IV). Aceste două metale au tendință accentuată de a forma cationi complecși, prin aceasta se asemănă cu metalele grele din grupele precedente.

Pentru ambele elemente starea de valență (I) este importantă în complecșii plan pătrați cu liganzi ca: oxid de carbon, fosfine terțiare și olefine. În tabelul următor se indică stările de oxidare și stereochimia unor compuși ai Rh și Ir (tabelul 17.4).

Tabelul 17.4

Stările de oxidare și sterochimia Rh și Ir

Stare de oxidare	Număr de coordinare	Geometria	Exemple
Rh(I), Ir(−1)	4	tetraedric	$Rh(CO)_4$
Rh(I), Ir(I) (d^8)	4 5	planar B.P.T.	$[Rh(CO)_2Cl]_2$, $Ir(CO)Cl(PEt_3)_2$ $HIr(CO)(PPh_3)_3$
Rh(III), Ir(III) (d^9)	5 6	B.P.T. octaedric	$IrH_3(PR_3)_2$ $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, $[RhCl_6]^{3-}$, $IrH_3(PPh_3)$, $RhCl_3(PR_3)_3$, $[IrCl_6]^{3-}$, RhF_3, IrF_3
Rh(IV), Ir(IV) (d^5)	6	octaedric	$K_2[RhF_6]$, $[Ir(C_2O_4)_3]^{2-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, IrO_2
Ir(V) (d^4)	6	octaedric	$CsIrF_6$
Rh(VI), Ir(VI) (d^3)	6	octaedric	RhF_6, IrF_6

BPT = bipiramidă trigonală

Starea de valență (IV) nu este specifică rodiului, se cunosc un număr redus de complecși: $M_2^I[RhF_6]$, $M_2[RhCl_6]$ și $[RhL_3]Cl_4$ (L = paludrină) metoda de preparare folosește oxidarea cu Ce^{4+}, ClO_2^-, O_3, BiO_3^- a compușilor respectivi ai Rh(III). Toți compușii sînt ușor hidrolizabili în contact cu apa, paramagnetici ($\mu \sim 1{,}8$ MB).

În cazul Ir(IV), se cunosc un număr mai mare de complecși și stabilitatea lor este apreciabilă; sînt bine caracterizați hexalogenoiridiații ce conțin ionii octaedrici $[IrX_6]^{2-}$, paramagnetici ($\mu = 1{,}6-1{,}7$ MB). Pentru ambele metale, literatura de specialitate menționează un număr foarte mare de complecși, octaedrici, ce conțin cationi sau anioni, dintre care cei de rodiu sînt mai mult studiați. În contrast cu complecșii de Co(III), nu are loc reducerea compușilor de Rh(III) și Ir(III) la complecșii divalenți respectivi. Pe cînd Co(III) formează anioni complecși cu CN^- și NO_2^-, rodiul și iridiul formează halogenuri

complexe și aquahalogenocomplecși, precum și cu liganzi ce conțin oxigen: $[MX_6]^3$, $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ etc.

Toți complecșii sînt octaedrici, diamagnetici. Se cunosc și o serie de cationi complecși, de asemenea octaedrici: $[M(H_2O)_6]^{3+}$, $[M(NH_3)_6]^{3+}$, $[M(H_2O)_5Cl]^{2+}$, $[M(NH_3)_5X]^{2+}$, $[ML_4X_2]^+$. Prin acțiunea BH_4^- asupra cationilor complecși se obțin hidruri complexe (ce sînt stabile numai în mediul bazic): $[Rhen_2ClH]^+$, $[Rhen_2H_2]^+$ etc. Se cunosc și complecși neutri cu diverși liganzi, de tip: $RhCl_3L_3$, MH_3L_3, $IrX_3(CO)L_2$, $Rhpy_3Cl_3$ (L = acetilacetonă, fosfine terțiare, arsine terțiare). Menționăm că complecșii Rh(III) pot acționa drept catalizatori în hidrogenarea omogenă a olefinelor și acetilenelor, în timp ce complecșii de Ir(III) catalizează transferul de hidrogen din alcooli în cetone. În paralel s-a dezvoltat chimia complecșilor Rh(I) și Ir(I) cu liganzi ce formează legături π (complecși cu oxid de carbon, fosfine terțiare); acești complecși sînt buni catalizatori pentru hidroformilarea olefinelor și acetilenelor.

Paladiul și platina sînt caracterizați prin starea de oxidare (II). Unii dintre compuși sînt similari cu cei ai nichelului (II) de exemplu, izomorfismul sărurilor ce conțin ionii $[M(CN)_4]^{2-}$ unde M = Ni, Pd, Pt.

Complecșii de Ni(III) nu au corespondenți pentru Pd(III) și Pt(III); unii compuși care aparent ar conține M(III) în realitate conțin M(II) și M(IV). Atît pentru paladiu, cît și pentru platină starea de oxidare (IV) este frecventă, totuși stabilitatea compușilor Pt(IV) este mai caracteristică.

Analizînd compușii paladiului și platinei, comparativ, se constată următoarele diferențieri față de compușii nichelului: absența carbonilor metalici; complecșii plan pătrați ai Pd(II) și Pt(II) sînt inerți, în timp ce compușii Ni(II) sînt labili; în mod obișnuit compușii Pd(II) și Pt(II) sînt plan pătrați și numai în rare cazuri penta- sau hexacoordinați, compușii Ni(II) sînt frecvent hexacoordinați. Paladiul și platina au tendința cea mai accentuată dintre metalele tranziționale de a forma legături cu carbonul; Pd(II) formează ușor specii cu compușii alilici, în timp ce Pt(II) formează complecși cu olefine. De semnalat că Pt(IV), Pt(II) și mai puțin Pd(II) formează complecși cu legături σ cu carbonul. În tabelul 17.5 se indică stările de oxidare și stereochimia Pd și Pt.

Tabelul 17.5

Stările de oxidare și stereochimia paladiului și platinei

Starea de oxidare	Număr de coordinare	Geometria	Exemple
Pd(O), Pt(O)			$Pd(NO)_2Cl_2$, $Pten_2$
Pd(II), Pt(II) (d^8)	4	plan	$(PdCl_2)n$, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, PdO, $[PtCl_4]^{2-}$, $[Pd(CN)_4]^{2-}$, PtS PdS, $[Pdpy_2Cl_2]_2$.
	5	BPT	$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$
	6	octaedric	PdF_2, $[Pt(NO)Cl_5]^{2-}$
Pd(IV), Pt(IV) (d^6)	6	octaedric	$[Pten_2Cl_2]^{2+}$, $[PdCl_6]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$
Pt(V) (d^5)	6	octaedric	$[PtF_6]^-$
Pt(VI) (d^4)	6	octaedric	PtF_6, $PtOF_4$, PtO_3

Paladiul și platina în stare divalentă formează predominant complecși plan pătrați, cei octaedrici fiind foarte rari. Toți complecșii de tip mononucleari, conțin anioni, cationi sau sînt neutri: $[MX_4]^{2-}$, $[MLX_3]^-$, $[ML_4]^{2+}$, $[ML_3X]^+$, *cis* și *trans*- $[ML_2X_2]$ unde M este Pd(II) sau Pt(II), L reprezintă ligand neutru, iar X o grupare acidă monovalentă; de asemenea se cunosc un număr de complecși interni cu liganzi β-dicetone, dialchilglioxime, salicilaldoxime, imine etc. Aceste metale formează halogenoanionii de tip $[MX_4]^{2-}$, ML_2X_2 și binucleari de forma $[ML_4]$ $[MX_4]$. În ce privește compușii tetravalenți, stabilitatea este diferită, cei de platin(IV) fiind deosebit de frecvenți și stabili.

17.2.5.1. COMPUȘI CU HIDROGENUL

Afinitatea metalelor platinice pentru hidrogen este așa de redusă, încît nu s-au pus în evidență faze specifice; rare sînt determinările de solubilitate ale hidrogenului în metalele platinice. Astfel, s-a efectuat un studiu privind sistemul Ru-H și Os-H, constatîndu-se că hidrogenul se absoarbe pe pulberile respective sau pe catod compact, pînă la 186°C, respectiv 208°C. Efectul hidrogenului asupra Rh și Ir este discutabil, absorbția fiind foarte redusă, depinzînd de natura suprafeței (s-a folosit pulberi metalice dispersate pe Al_2O_3 folosit drept catalizator); viteza și cantitatea absorbită depinzînd de presiune pentru temperaturi constante. Este cunoscut faptul că fixarea hidrogenului pe Pd se efectuează mult mai ușor decît pe Pt, prin aceasta paladiul se comportă asemănător cu metalele tranziționale din grupele IV B și V B și se diferențiază net de platină.

Configurația electronică diferită a paladiului față de platină ar explica comportarea net diferită a acestor două metale platinice față de hidrogen ($4d^{10}$ pentru Pd și $5d^9$ $6s^1$ pentru Pt), paladiul metalic fiind un amestec de atomi, în echilibru, cu starea $4d^95s^1$ sau $4d^8$ $5s^2$ și $4d^{10}$, în medie cu 9,6 electroni d pe atom de paladiu. Această situație ar putea fi corelată cu faptul că configurația $4d^{10}$ este stabilă și explică tendința Pd metalic de a accepta molecule de hidrogen.

Platina absoarbe hidrogen molecular numai sub formă de pulbere metalică foarte fină, sau sub formă de catod la electroliza în mediu apos. În realitate, la fixarea hidrogenului se produce un fenomen de adsorbție (care joacă rol important în cataliza eterogenă). În (fig. 17.8) se indică dizolvarea hidrogenului pe platină.

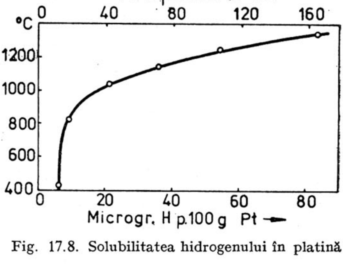


Fig. 17.8. Solubilitatea hidrogenului în platină

Din diagramă se constată că pînă la 800°C solubilitatea este scăzută, peste această temperatură devine rapidă, menținîndu-se constantă în jur de 1200—1300°C. Viteza de difuzie a făcut obiectul a numerase studii. S-a constatat că la temperatură constantă și sub presiune variabilă solubilitatea este propor-

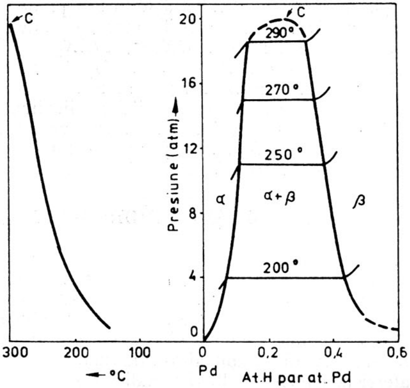


Fig. 17.9. Sistemul Pd—H (în stînga echilibrele α — β pînă la 290°C; în dreapta palierele izotermice și punctul critic C).

țională cu rădăcina pătrată a presiunii, ceea ce dovedește că moleculele de hidrogen sînt disociate în atomi, după dizolvare. Rețeaua cristalină a platinei, cubică cu fețe centrate rămîne ca atare, dar se constată ușoare modificări ale golurilor rețelei, deci o ușoară dilatare.

Între metalele platinice, numai sistemul Pd—H a fost studiat complet. Primele cercetări în acest domeniu datează din 1866 (*Graham*). Astăzi se știe că paladiu absoarbe hidrogenul și-l reține în rețea sub formă de atomi (mai probabil sub formă de H^+). Hidrogenarea paladiului se poate efectua fie prin încălzire în jur de 150°C, în hidrogen molecular, la presiunea atmosferică, fie prin fixarea hidrogenului atomic obținut la electroliza unei soluții acide sau bazice, în soluție apoasă, folosind catod de paladiu. Fixarea hidrogenului are loc în două etape, formîndu-se două faze α și β (fig. 17.9).

În faza α, solubilitatea, la temperatură constantă este proporțională cu $\sqrt{P_{H_2}}$ ceea ce dovedește că hidrogenul gazos este disociat în atomi pentru a avea loc dizolvarea; acest rezultat a fost urmărit în intervalul de temperatură 300—1100°C, la o presiune de hidrogen de 150—760 mm Hg.

Multe lucrări recente urmăresc absorbția izotopilor hidrogenului (D și T) pe paladiu. Mecanismul de hidrogenare: în prima etapă are loc absorbția moleculelor de H_2, faza α este puternic comprimată; ulterior, hidrogenul trece sub formă de proton H^+, a cărui volum este neglijabil. Faza α reprezintă o soluție solidă, care interacționează cu molecule de hidrogen dizolvîndu-le. La temperaturi joase, legătura Pd-H este covalentă, modificîndu-se cu creș-

terea temperaturii, menţinerea unei entropii reziduale la zero grade Kelvin poate fi atribuită existenţei unor legături de hidrogen, la fel ca în reţeaua gheţei (fig. 17.10).

$$Pd_I - H \ldots Pd_{II} \rightleftharpoons Pd_I \ldots H - Pd_{II}$$

Paladiul formează cu hidrogenul, la temperatura camerii o soluţie solidă, cu compoziţia cuprinsă între $PdO_{0,6}$, şi $PdH_{1,0}$; se cunoaşte faza $PdH_{0,6+x}$ cu structură tip NaCl. La absorbţia hidrogenului pe paladiu s-au constatat modificări ale proprietăţilor electrice şi magnetice. Studiul proprietăţilor electrice efectuate înainte de 1967 au arătat două fenomene interesante. Astfel, măsurători de rezistivitate, funcţie de conţinutul de hidrogen, prezintă o creştere a rezistivităţii, maximum avînd loc la o concentraţie în hidrogen ce corespunde la raportul atomic H/Pd = 0,8 şi apoi o descreştere monotonă la conţinuturi mai mari în hidrogen.

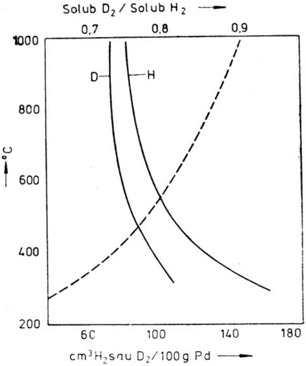


Fig. 17.10. Solubilitatea hidrogenului şi deuteriului în Pd.

Măsurători de rezistivitate funcţie de temperatură, la conţinuturi variate de hidrogen (prezintă în domeniul H/Pd = 0,6—0,8) o anomalie, un pic la 50 K, deşi are loc o creştere, în general a rezistivităţii în funcţie de temperatură. Această anomalie a fost atribuită mişcării unor atomi de hidrogen din poziţiile octaedrice spre cele tetraedrice, în reţeaua cubică cu feţe centrate ale paladiului, la temperaturi scăzute. Lucrările recente (între anii 1969—1970) au confirmat existenţa maximului rezistivităţii relative la un conţinut în hidrogen în jur de H/Pd = 0,74 (fig. 17.11).

Ulterior, măsurătorile de rezistivitate au fost extinse la conţinuturi mai mari în hidrogen cînd rezistivitatea relativă continuă să descrească monoton. Folosindu-se presiuni pentru hidrogen foarte mari (24000 atm) s-a reuşit să se obţină raporturi H/Pd > 1, în acest caz oprobabil atomii de hidrogen ocupă golurile tetraedrice. Descreşterea rezistivităţii relative la raport H/Pd = = 0,75 a fost atribuită ordinei crescînde în reţea ; astfel se produce o descreştere a numărului de vacanţe în structura PdH de tip NaCl.

Măsurători de rezistivitate relativă, în funcţie de conţinutul de hidrogen, la 4,2 K au marcat prezenţa unui maxim la acelaşi raport (H/Pf $\sim$ 0,74) aşa cum se constată în figura anterioară. Creşterea rapidă a rezistivităţii a fost explicată prin saturarea bandei *d* a paladiului cu electroni de la atomii de hidrogen la raportul H/Pd = 0,36 cu un număr ridicat de electroni provenind din nivelele *s* la rapoarte cuprinse între 0,3 şi 0,55. Totuşi, regiunea dintre 0,02 şi 0,60 cuprinde două faze constînd din metalul paladiu, saturat cu hidrogen şi hidrură de paladiu de compoziţie $PdH_{0,6}$. Motivul creşterii rezistivităţii între H/Pd = 0,60 şi H/Pd = 0,74 nu este încă clar.

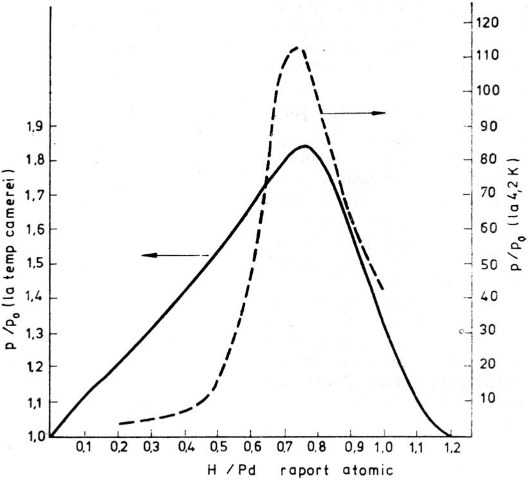


Fig. 17.11. Raportul rezistivităților în sistemul Pd—H.

Rezistivitatea anormală (sau picul) în curba rezistivității în funcție de temperatură, la 50 K a fost interpretată pe baza efectului Hall, precum și prin măsurători recente de rezistivitate. Anomalia a fost observată la toate compozițiile în fazele de hidruri peste raportul H/Pd = 0,74; dar peste raportul 0,89 acest fenomen nu s-a observat, se presupune totuși că anomalia s-ar explica prin formarea de microdomenii de PdH (stoichiometrică) în jur de 50 K.

În ce privește modificările rezistivității în funcție de răcire și de timp, în jur de 50 K, se presupune că mișcarea atomilor de hidrogen din golurile octaedrice spre cele tetraedrice nu explică suficient efectele observate. Se presupune că aceste salturi sînt provocate de modificări în rețea la temperaturi scăzute.

În ce privește proprietățile magnetice ale $PdH_{0,7}$ s-a constatat următorul fenomen: îndepărtînd cu grijă hidrogenul din $PdH_{07,}$, diamagnetic, la temperatura camerii, s-a putut menține susceptibilitatea magnetică zero, în hidrura de paladiu. Această sugerează că descreșterea susceptibilității magnetice la introducerea hidrogenului în paladiu metalic nu se datorează umplerii bandei *d* (sau formării ionilor H^+ sau H^-), ci mai degrabă modificării rețelei și o descreștere corespunzătoare în interacția magnetică.

Hidrura de paladiu poate fi considerată un aliaj, deci este predominant interstițiale, cele mai multe proprietăți se pot explica pe baza modelului protonic. Prin aceasta PdH se aseamănă cu NiH, CrH și hidrurile metalelor grupei IV B, V, B și actinide.

17.2.5.2. COMPUȘII CU OXIGENUL

Metalele platinice formează oxizi anhidri, oxizi hidratați, oxocompuși și aquacompuși corespunzînd stărilor de valență caracteristice (II), (III) și (IV). Oxizii anhidri și unele proprietăți sînt trecute în tabelul următor (tabelul 17.6).

Tabelul 17.6

Oxizi anhidri ai metalelor platinice

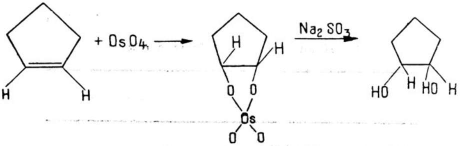
Oxid	Culoarea	Structura
RuO_2	albastru-negru	rutil
OsO_2	brun-negru	rutil
RuO_4	galben-portocaliu $P_t = 25^0$; $P_f = 100°$	molecule tetraedrice
OsO_4	incolor $P_t = 40^0$; $P_f = 101^0$	molecule tetraedrice
Rh_2O_3	brun	corindon ($\alpha - Al_2O_3$)
Ir_2O_3	brun	corindon
IrO_2	negru	rutil
RhO_2	negru	rutil
PdO	negru	—
PtO	negru	—
PtO_2	brun	—

Ruteniul și osmiul formează *dioxizi* MO_2 și *tetraoxizi* MO_4. La încălzirea pulberii metalice fine de ruteniu, a RuS_2 sau $RuCl_3$, în oxigen între 500—700°C se separă cristale albastre de RuO_2 foarte stabile; la încălzirea osmiului metalic într-un amestect de NO și OsO_4 se formează cristale brune de OsO_2 stabile pînă la 500°C. Acești oxizi sînt inerți față de acizi, sînt reduși de hidrogen la metal, se disociază în metal și oxigen la încălzire, iar în prezență de oxidanți trec în MO_4.

Tetraxizii, RuO_4 și OsO_4 produși volatili, cristalini foarte toxici, cu miros caracteristic. În special, OsO_4 atacă mucoasa nazală și ochii, este ușor redus de produșii organici la $OsO_2 \cdot nH_2O$, de aceea este folosit în probe biologice. Tetroxidul de ruteniu se obține prin oxidarea soluțiilor ce conțin ruteniu, folosind oxidanți puternici ca HIO_4, MnO_4^-, Ce^{4+}, BrO_3^- sau Cl_2; tetroxidul poate distila din soluție sau este antrenat cu un gaz inert; de asemenea mai poate fi obținut prin distilare, folosind soluții de rutenați (IV) oxidate cu acid percloric sau apă oxigenată, în mediu acid.

Tetroxidul de osmiu se poate obține prin arderea osmiului metalic sau prin oxidarea soluțiilor ce conțin osmiu cu acid azotic (RuO_4 nu se obține prin oxidare cu HNO_3) peroxidisulfați în mediu de acid sulfuric sau agenți oxidanți similari. Ambii tetroxizi au structură tetraedrică. Sînt extrem de solubili în CCl_4 și se pot extrage din soluții apoase.

Tetroxizii sînt solubili în acid sulfuric, formînd soluții galben-aurii. Tetroxizii sînt agenți oxidanți puternici. În jur de 180°, RuO_4 poate exploda formînd RuO_2 și O_2 și este descompus ușor la lumină; OsO_4 este mult mai stabil în ambele cazuri. Tetroxidul de osmiu este folosit în chimia organică, adiționîndu-se la legătura dublă, formînd un ester de forma *cis* și care la reducere în prezență de Na_2SO_3 conduce la dihidroxocompus forma *cis*.



În prezență de liganzi donori, ambii tetroxizi formează produși solizi negri higroscopici ca: RuO_4PF_3, $(RuO_4)_2PF_3$ și $RuO_4(NO)_2$, cu structuri necunoscute. Ambii tetroxizi sînt solubili în soluții de hidroxizi alcalini, dar comportarea lor este diferită. RuO_4 este mai întîi redus de MOH la perrutenat (VII), care apoi este redus la rutenat (VI).

$$4RuO_4 + 4OH^- \longrightarrow 4RuO_4^- + 2H_2O + O_2$$

$$4RuO_4^- + 4OH^- \longrightarrow 4RuO_4^{2-} + 2H_2O + O_2$$

Pe de altă parte, OsO_4 formează în condiții similare ionul $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$. Această comportare diferită a Ru de Os se datorește orbitalilor 5d al metalului care produce creșterea tendinței de a forma oxoanioni. Similar, ReO_4^- în mediu puternic bazic formează soluții galbene de mezoperrenați:

$$ReO_4^- + 2OH^- \longrightarrow [ReO_4(OH)_2]^{3-} \longrightarrow ReO_5^{3-} + H_2O$$

La încălzirea ruteniului și osmiului în amestec de N_2 și O_2 între 1465—2090° s-au semnalat trioxizii RuO_3, respectivi OsO_3 cu structură neprecizată. Urmărindu-se încălzirea ruteniului sub presiuni de oxigen, la 800°, s-a semnalat un produs volatil, monoxidul RuO. Se cunosc și sisteme de oxizi ternari, care au fost studiate în ultimul timp. Astfel $BaRuO_3$ conține legături Ru—Ru, atomii de ruteniu avînd o înconjurare octaedrică.

Rodiul și iridiul formează oxizii de tip M_2O_3 și MO_2. La încălzirea pulberilor metalice în oxigen peste 1100°, deshidratarea oxizilor hidratați $M_2O_3 \cdot nH_2O$ sau descompunerea termică a sărurilor ușor volatile se formează pulberi cristaline, de culoare brună, cu structură de tip corindon (α—Al_2O_3); Ir_2O_3 impur se poate obține prin topirea K_2IrCl_6 cu carbonat de sodiu anhidru.

Oxizii M_2O_3 sînt greu solubili în apă, acizi sau apă regală, se reduc la metal sub acțiunea hidrogenului, la cald, se descompun în elementele compo-

nente prin încălzire peste 1200°C, trecînd intermediar prin oxizii instabili *MO* și M_2O.

În ce privește dioxizii MO_2 există diferențieri nete din punct de vedere a stabilității. Se obțin prin încălzirea pulberilor metalice în oxigen sub 700°C, peste 1200° descompunîndu-se în oxizi inferiori. Se prezintă sub formă de cristale tetragonale negre, cu rețea tip rutil, greu solubile în apă, alcool sau acizi, se reduc la metal sub acțiunea hidrogenului la cald și se disociază termic peste 1200°C, în elementele componente. La topirea iridiului metalic cu peroxid de sodiu pur s-a semnalat separarea unui compus cu compoziția $IrO_{2,7}$, de culoare neagră; datorită proprietăților puternic oxidante ar fi posibilă o structură peroxidică.

Paludiul și platina formează *oxizi anhidri* de tip *MO*, precum și PtO_2. La încălzirea puternică a paladiului metalic în oxigen sau amalgamului de paladiu, prin descomunerea termică a $Pd(NO_3)_2$ sau $PdO_2 \cdot 2H_2O$ se formează PdO (cel mai stabil oxid anhidru al paladiului) sub formă de pulbere neagră; se descompune în componente la 877°C, greu solubil în apă sau acizi, are caracter oxidant, transformă hidrogenul în apă și monoxidul de carbon în bioxid de carbon.

Monoxidul de platină, PtO, se obține la încălzirea buretelui de platină la 450°C, în curent de oxigen; prezintă proprietăți similare cu PdO, dar este stabil pînă la 507°C, se reduce ușor la platină în hidrogen.

Dioxidul de platin anhidru, PtO_2, se poate obține numai prin deshidratarea $PtO_2 \cdot nH_2O$ peste 400°C; se prezintă ca o pulbere brună, greu solubilă în apă sau acizi și se descompune în elemente la încălzire peste 450°C.

Oxizii hidratați ai metalelor platinice sînt de tipul: $MO_2 \cdot nH_2O$, $M_2O_3 \cdot nH_2O$ și $PdO \cdot nH_2O$. Oxizii hidratați ai metalelor platinice se obțin sub formă de precipitate la adăugare de hidroxizi alcalini la soluțiile halogenurilor sau azotaților metalelor platinice. Nu se pot obține perfect puri, deoarece rețin ioni de metale alcaline, uneori ușor devin coloidali. Sînt ușor solubili în acizi, numai precipitatele proaspăt preparate.

Un produs negru, probabil $Ru_2O_3 \cdot nH_2O$ se obține din soluții de clorură de ruteniu (III), care se oxidează repede în aer, probabil trecînd în $RuO_2 \cdot nH_2O$; se mai poate obține și direct prin reducerea soluțiilor de RuO_4^{2-}. Reducerea cu hidrogen a soluției apoase de RuO_4 conduce la $RuO_2 \cdot H_2O$. *Dihidratul dioxidului de osmiu* (IV), $OsO_2 \cdot 2H_2O$ se obține prin reducerea OsO_4 sau prin adăugarea de hidroxizi alcalini la soluția de $OsCl_6^{2-}$.

Oxidul de rodiu (III) $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ se precipită sub forma unui gel galben, la tratarea soluțiilor ce conțin Rh (III), cu hidroxizi alcalini. În mediu bazic, oxidanții puternici îl transformă în oxid de rodiu (IV), $RhO_2 \cdot nH_2O$; acest ultim oxid hidratat elimină oxigen la deshidratare.

Oxidul de iridiu (III) $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ se poate obține numai în atmosferă umedă; Prin acțiunea oxidanților de putere mijlocie asupra $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ sau prin hidroliza bazică a $[IrCl_6]^{2-}$ se formează $IrO_2 \cdot 2H_2O$ de culoare albastră.

Oxidul de paladiu (II) $PdO \cdot nH_2O$ se prezintă ca un precipitat gelatinos galben, la uscare în aer devine brun, apoi supus încălzirii la 100° pierde apă și devine negru; poate fi deshidratat complet fără să piardă oxigen. La dizolvare în acizi diluați (HNO_3, H_2SO_4) se separă săruri cu cationul $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$.

Oxidul de platină (IV) $PtO_2 \cdot nH_2O$ se obține sub forma unui produs roșu-brun, la tratarea la cald a $[PtCl_6]^{2-}$ cu Na_2CO_3; se dizolvă atît în acizi, cît și în hidroxizi alcalini puternici, formîndu-se o soluție de hexahidroxoplatinat $[Pt(OH)_6]^{2-}$. Oxidul hidratat devine greu solubil dacă este încălzit în prealabil la 200°C. Un oxid hidratat al Pt (II) foarte puțin stabil, se obține la adăugarea de ioni OH^- la $PtCl_4^{2-}$; după uscare în CO_2, la 120—150°, compoziția sa aproximativă este $Pt(OH)_2$, dar la temperaturi mai ridicate separă PtO_2 și Pt metalică. Există foarte puține informații cu privire la oxizii hidratați ai Pt (III), Pd (III) și Pd (IV).

Oxocompușii (rutenați și osmiați) formează ruteniul și osmiul în stări de valență superioare (VI), (VII) și (VIII). *Rutenații* sînt similari cu manganații, cunoscîndu-se anionii respectivi MO_4^- și MO_4^{2-}. La topirea ruteniului sau compușilor săi cu hidroxizi alcalini, în prezența unui agent oxidant se formează o topitură verde ce conține ionul perrutenat, RuO_4^-. Din cauza conținutului ridicat în ioni alcalini, la dizolvare în apă se obține o soluție colorată în portocaliu, ce conține ionul stabil RuO_4^{2-}. Uneori, dacă RuO_4 se captează într-o soluție KOH 1M, răcită pe gheață, se separă cristale negre de $KRuO_4$, care sînt stabile la uscare. Soluțiile de *perrutenați*, colorate în verde, sînt reduse în prezența ionilor hidroxil, iar studii cinetice au arătat că se formează un intermediar ce coordinează ioni OH^- (aceasta în contrast cu metalele tranziționale seria 3 *d* unde oxoanionii nu adiționează OH^-). Astfel, la formarea H_2O_2, în procesul de oxido-reducere cu participarea RuO_4^-, reducerea la Ru (IV) are loc complet, ceea ce admite existența hidroxooxoanionului $[RuO_4(OH]_2]^{2-}$:

$$[RuO_4(OH)_2]^{2-} \longrightarrow RuO_4^{2-} + H_2O_2$$

Ionul rutenat (IV), $[RuO_4]^{2-}$ de culoare portocalie, prezintă o stabilitate moderată în mediu bazic; este paramagnetic, cu doi electroni impari, în contrast cu osmiații (VI) și deci, este tetraedric. Este demn de semnalat faptul că ruteniul formează multe specii în stări de valență mai scăzute, în funcție de natura oxidantului; $KMnO_4$, în mediu bazic oxidează la RuO_4^{2-}, hipocloriții dau un amestec de ioni RuO_4^- și RuO_4^{2-}, în timp ce Br_2 dă RuO_4^-. Ionul RuO_4^- poate fi redus de ionul I^- la RuO_4^{2-}.

Osmiații. Este cunoscut faptul că OsO_4 este solubil în apă, iar spectrul de absorbție a acestei soluții, asemănător cu cel în hexan, indică o structură tetraedrică. În medii puternic alcaline, poate coordina ioni OH^-, formîndu-se o soluție colorată în roșu, din care s-a putut izola sarea roșie de potasiu, $K_2[OsO_4(OH)_2]$.

$$OsO_4 + 2HO^- \longrightarrow [OsO_4(OH)_2]^{2-}$$

Acești *perosmiați*, în baza spectrelor IR conțin grupările oxidril în poziție *trans*. Reducerea acestor soluții de perosmiați cu alcool sau alți agenți reducători formează ionul osmiat (IV), care este roz în soluții apoase și albastru în metanol. Aceste săruri ale osmiului (IV), care se pot obține și prin topirea alcalină a metalului au fost formulate $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, dar ionul în soluție și în stare solidă ar fi octaedric $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$. Spre deosebire de ionul RuO_4^{2-},

acesta este diamagnetic. Diamagnetismul ionului $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$, precum și formarea derivaților substituiți $[OsO_2Cl_4]^{2-}$, dovedește că grupările dioxo sînt în poziție *trans*, ceea ce a fost explicat prin teoria cîmpului liganzilor.

17.2.5.3. COMPUȘI CU SULFUL, SELENIUL, TELURUL

Compușii metalelor platinice cu sulf, selen, telur, numiți și *calcogenuri* se prezintă într-o varietate mare așa cum se constată și din tabelul 17.7 (unde X = S, Se, Te).

Calcogenurile binare ale metalelor platinice se obțin fie prin metoda difuziei în stare solidă, fie în soluție prin precipitare cu H_2S în mediu acid (Rh_2S_3 și Ir_2S_3). Pe lîngă calcogenurile binare, în literatura de specialitate s-au semnalat și o serie de sisteme ternare ce conțin metalele tranziționale (Co, Fe, Ni, Cu, V, Cr etc.). În continuare vom trata în paralel calcogenurile metalelor Ru și Os, Rh și Ir, Pd și Pt.

Ru și Os formează calcogenurile de tip MX_2 unde X = S, Se, Te, foarte stabile, de structură tip pirită. Toate sînt diamagnetice ceea ce indică că aceste metale participă sub formă de ioni Ru^{2+} și respectiv Os^{2+} cu configurație d^6; au proprietăți de semiconductori. Din punct de vedere chimic sînt greu solubile în apă, acizi, în apă regală, se dizolvă în topituri alcaline și se descompun în elemente peste 1185°C.

Disulfura de ruteniu se găsește și în natură ca mineral denumit *laurit*, cu compoziție apropiată de RuS_2. Literatura de specialitate semnalează și o *teluroantimoniură* a osmiului de compoziție $OsTe_{1,9}\,Sb_{0,1}$ cu structură de tip marcasit.

Rh și Ir formează de preferință calcogenuri ce corespund stării trivalente (M^{3+}) de configurație d^6, cu structură octaedrică. În general, calcogenurile obținute la temperaturi ridicate au structuri de tip pirită; cele obținute la temperaturi mai scăzute prezintă goluri în rețeaua metalică. Calcogenurile au fost obținute în fază solidă prin metoda difuziei, în anumite domenii de temperatură și în rapoarte bine definite; se menționează următoarele calcogenuri: M_2X_3, MX_2, $M_{0,7}X_2$, M_3X_8, MX, precum și o serie de faze intermetalice. Sistemul cel mai complet studiat este Rh—Se; în seria seleniurilor de rodiu, fazele stabile la temperatura camerii, fiind următoarele: Rh_3Se_8 (⩽ 1098 K), $RhSe_{1,95}$ (⩽ 1161 K), Rh_2Se_3 (⩽ 1000 K) și Rh_3Se_4 (⩽ 930—980 K).

Tabelul 17.7

Calcogenurile metalelor platinice

	Rh_2X_3	PdX
	RhX	PdX_2
	$Rh_{17}Se_{15}$	Pd_4X
	Rh_3X_4	Pd_3X
RuX_2....	RhX_2	Pd_5Te_2
	$RhX_{1,95}$	Pd_5Te_3
	$Rh_{0,7}X_2$	$Pd_{17}Se_{15}$
	Rh_3Se_8	$Pd_{2,2}X$
	Rh_3Te_2	
		PtX
	Ir_2S_3	PtX_2
	IrX	Pt_5Se_4
OsX_2....	IrX_2	Pt_3X_4
	$Ir_{0,7}X_2$	Pt_2X_3
	Ir_3X_8	—

X = sulf, seleniu, telur

Calcogenuri de tip M_2X_3 (unde X = S, Se, Te) se obțin direct din elemente sau prin barbotarea de H_2S prin soluții acidulate de $M_2[MCl_6]$ sau $RhCl_3 \cdot 4H_2O$. Se separă sub formă de pulberi cenușii-

negre, stabile pînă la 500°C, peste această temperatură se descompun cu depunere de metal; greu solubile în apă, solubile în HNO_3 și K_2S; prezintă rețea formată din octaedri distorsionați, ce conțin ioni M^{3+} și $(X_2)^{2-}$, *semiconductori diamagnetici.*

Calcogenuri de tip MX_2 (unde X = S, Se, Te); de menționat că nu se cunoaște sulfura corespunzătoare a rodiului. Disulfura de iridiu, IrS_2 apare în două forme structurale: forma obținută la presiuni ridicate prezintă structură tip pirită și forma obținută la temperaturi joase, izostructurală cu $IrSe_2$, ambele forme sînt semiconductori diamagnetici.

Diseleniurile, MSe_2 au fost studiate datorită proprietăților lor electrice și magnetice deosebite. Astfel, $RhSe_2$ obținută la temperaturi ridicate este metalică, paramagnetismul fiind independent de temperatură, iar la 4,5 K devine supraconductor; această formă are structură tip pirită și se consideră că conține în rețea ionii Rh^{2+} și $(Se_2)^{2-}$; electronul nepereche al rodiului intră în banda de conducție. $IrSe_2$ obținută la temperaturi ridicate are rețea tip pirită, în care se găsesc ionii Ir^{3+} și Se_2^{2-}; prezintă proprietăți de semiconductor diamagnetic.

Ditelururile, MTe_2, obținute la temperaturi ridicate (1470 K) prezintă structură tip $Cd(OH)_2$; formele obținute la temperaturi mai scăzute (1170 K) au rețea tip pirită; la temperatura de 1,5 K prezintă proprietăți de supraconductor. Literatura semnalează și fazele de tip $M_{0,7}X_2$ (X = S, Se, Te), semiconductori diamagnetici cu structură de tip pirită, ce prezintă goluri în rețeaua metalică. Numai $Ir_{0,7}Te$ metalică devine superconductor la temperaturi sub 1,2 K.

În sistemul Rh—Se s-a separat la temperaturi sub 1161 K faza $RhSe_{1,95}$ izostructurală cu $IrSe_2$, cu proprietăți de semiconductor. Această fază $RhSe_{1,95}$ formează la temperaturi ridicate $Rh_{2+x}Se_3$ și $Rh_{3+x}Se_4$ și o altă fază cu compoziția aproximativ RhSe stabilă între 1120 K și 1170 K. *Faza „RhSe"* poate fi considerată mai bine $Rh_{17}Se_{15}$ cu structură cubică, distanțele Rh—Rh fiind mici; $Rh_{17}Se_{15}$ devine supraconductor la 5,8 K.

Monocalcogenurile MX se cunosc în număr redus. Pe lîngă *„RhSe"* considerată astăzi $Rh_{17}Se_{15}$, se cunosc monotelururile MTe, cu structură de tip NiAs, cea de iridiu se comportă ca superconductor la 3K; de asemenea există indicații cu privire la formarea monosulfurii de iridiu, IrS, la încălzirea pulberii de iridiu în vapori de sulf, cînd se separă sub forma unui solid albastru, greu solubil în acid clorhidric. Între fazele acestor calcogenuri s-au mai semnalat M_3X_8, cu structură tip pirită, prezentînd vacanțe în rețeaua metalică, precum și Rh_3X_4(X = Se, Te) seleniura cristalizînd în rețea tip NiAs, telurura în rețea tip Cr_3S_4.

Subtelurura, Rh_3Te_2 se consideră că în jur de 0,5 K devine superconductor; la temperaturi peste 720 K se disproporționează în rodiu metalic și o altă fază de compoziție aproximativ RhTe.

Calcogenurile ternare pe care le formează rodiul și iridiul sînt de tip spinelic $M^{II}M_2^{III}S_4$ unde M^{II}= Fe, Co, Ni, Cu; compușii cu cobalt sînt semiconductori, cele cu Ni și Cu sînt metalici, ca și $CuM_2^{III}Se_4 \cdot CuRh_2S_4$ și $CuRh_2Se_4$ sînt supraconductori la 4,5 K și respectiv 3,5 K. Fazele VRh_2S_4, MRh_2Se_4 cu M = Cr Fe, Co, Ni și $CrRh_2Te_4$ prezintă structuri de tip Cr_3S_4 —

monoclinic, pe cînd $CoRh_2Te_4$ și $NiRh_2Te_4$ au *structuri trigonale* de tip $Cd(OH)_2$ —NiAs; fazele ce conțin Cr sau Ni sînt metalice.

Pd și Pt formează calcogenuri de tip MX_2 și MX. Tendința Pd de a forma compuși cu configurația d^8 se reflectă în structurile PdS_2 și $PdSe_2$, ce conțin ionii Pd^{2+} și $(S_2)^{2-}$ respectiv $(Se_2)^{2-}$, structuri ce pot fi considerate că provin de la rețeaua piritei, alungită pe o direcție, paladiul prezentînd o coordinare plan-pătrată. La presiuni mari se formează o formă de PdS_2 cu proprietăți metalice mai ridicate decît disulfura de paladiu forma normală; sulfurile și seleniurile obținute la presiune normală sînt semiconductori diamagnetici. Se cunosc sulfuri și seleniuri cu conținut mai scăzut în element calcogen: PdS, PdSe semiconductori diamagnetici, $Pd_{17}Se_{15}$ diamagnetică izostructurală cu $Rh_{17}Se_{15}$, $Pd_{2,2}S$, precum și fazele metalice Pd_3S, Pd_3Se, Pd_4S și Pd_4Se; compușii $Pd_{2,2}S$, Pd_3S și Pd_4Se devin supraconductori la temperaturile 1,6 K, 2,3 K și respectiv 0,5 K. Telururile paladiului au comportări net diferite față de celelalte calcogenuri ale paladiului. Astfel, $PdTe_2$ și PdTe au structuri de tip $Cd(OH)_2$ și respectiv NiAs.

Se cunosc și *subtelururile* Pd_2Te, Pd_5Te_2, Pd_3Te, Pd_4Te, Pd_5Te_3, Pd_3Te_2 și $Pd_{4-x}Te$ ($x \sim 0,5$). Toate telururile paladiului au proprietăți metalice: $PdTe_2$ și PdTe sînt supraconductori la temperaturi de 1,8 K și respectiv 4 K, pe cînd Pd_3Te la 0,8 K.

Ca o consecință a faptului că platina are tendință accentuată de a forma compuși stabili tetravalenți, spre deosebire de metalele tranziționale din grupa IV B, formează *dicalcogenuri* PtX_2 (X = S, Se, Te) cu structură de tip $Cd(OH)_2$, unde platina se găsește sub forma de ioni Pt^{4+}. Afară de dicalcogenuri PtX_2 (X = S, Se, Te) se mai cunosc calcogenurile PtS, Pt_5Se_4, Pt_2Te_3, Pt_3Te_4, PtTe. PtS_2, PtS, $PtSe_2$, Pt_5Se_4, $PtTe_2$ și PtTe sînt diamagnetice; în timp ce PtS, PtS_2 și $PtSe_2$ sînt semiconductori, $PtTe_2$ și PtTe sînt metalice; PtTe devine supraconductor la 0,6 K.

Calcogenurile ternare ale paladiului și platinei s-au preparat prin metoda difuziei în stare solidă; însă nu au fost studiate suficient, $CsPd_3X_4$(X = S, Se) conțin ionul de Pd^{2+} cu coordinație plan-pătrată; compușii sînt aproape diamagnetici, ca și compușii analogi ai potasiului și rubidiului.

Compușii $M_2Pd_3PtS_6$(M = K, Rb) au structuri romboedrice, conținînd grupările $S_3(Pd_3, Pt)S_3$ alături de ionii alcalini, Pd^{2+} prezentînd o coordinație plan pătrată, iar Pt^{4+} o înconjurare octaedrică. Ionii Pd^{2+} pot fi înlocuiți cu ionii Pt^{4+} pentru a forma compușii izostructurali $M_2Pd_4S_6$ și $M_2Pt_4Se_6$

77.2.5.4. COMPUȘI CU AZOTUL, FOSFORUL, ARSENUL

Fosfuri ale metalelor platinice. Fosfurile metalelor platinice și unele proprietăți sînt trecute în tabelul următor (tabelul 17.8).

Fosfurile metalelor platinice se pot caracteriza prin următoarele tipuri: M_3P, M_2P, MP_2, precum și fosfuri bogate în metal. Fosfurile metalelor platinice se obțin direct prin acțiunea elementelor, în proporții bine determinate și în condiții specifice. Sînt în general colorate în cenușiu-negru, rezistente la acțiunea acizilor, HNO_3 sau apă regală.

Tabelul 17.8

Fosfurile metalelor platinice

Ru_2P (anti-$PbCl_2$)	Rh_2P (anti-CaF_2)	Pd_3P (tip Fe_2C)
RuP (ortorombic MnP)	Rh_4P_3 RhP_3	$Pd_{4,8}P$ Pd_7P_3
RuP_2 (ortorombic-FeS_2-marcasit)	RhP_2 (monoclinic-FeAsS)	(PdP_3) PdP_2 (PdP_2)
	Ir_2P (anti-CaF_2)	—
OsP_2 (ortorombic-FeS_2-marcasit)	IrP_2 (monoclinic-FeAsS)	PtP_2 (cubic-FeS_2-pirită)
—	IrP_3	Pt_5P_2

Fosfuri de tip M_3P prezintă structură tip Fe_3C. Numai în cazul fazei $Pd_{4,8}P$ raportul $Pd/P > 3$, totuși prezintă o structură asemănătoare cu Pd_3P, distanța Pd—P este mai scurtă (2,11—2,20 Å) decît suma rezelor (2,47 Å).

Fosfuri de tip M_2P; fosfurile din această grupă sînt reprezentate prin Rh_2P și Ir_2P, rețeaua caracteristică este tip anti-CaF_2.

Fosfuri bogate în metal. În această categorie intră Pt_5P_2 și Rh_4P_3. Compusul Pt_5P_2conține în structura sa octaedrii PPt_6 distorsionați. Fiecare atom de fosfor are cinci atomi de platin la 3,21—2,37 Å și cel de al șaselea atom de platin la 2,60 Å (suma razelor este de 2,48 Å). Octaedrul se apropie mai bine de antiprismă trigonală. Fosfura Rh_4P_3 — prezint ăo structură de prismă trigonală specifică, de tip Rh_4P_3 (fig. 17.12).

Fosfuri de tip MP_2; metalele platinice formează difosfuri de tip FeS_2 — marcasit (ortorombică), în cazul RuP_2 și OsP_2; de tip FeS_2 — pirită (cubică) în cazul PtP_2 și de *tip* FeAsS în cazul RhP_2 și IrP_2. În cazul PtP_2, apar octaedri MP_6, distanța P—P este de 2,17 Å (este interesant că distanța S—S în pirită este de 2,17 Å și în marcasită de 2,23 Å).

Arseniuri ale metalelor platinice. Arseniurile metalelor platinice și unele proprietăți sînt trecute în tabelul următor (tabelul 17.9).

Arseniurile binare ale metalelor platinice de tip general M_xAs_y se obțin ca faze intermediare în sistemele respective, prin sinteză directă din elemente (difuzie în fază solidă) la diferite rapoarte stoichiometrice, temperaturile de reacție fiind mult sub punctele de topire, iar tratamentul termic ulterior se realizează la temperaturi superioare punctelor de topire. Diagramele de fază ale sistemelor (metal platinic-arsen) sînt complexe, prezentînd faze intermediare peritectice și congruente; domeniile cu peste 50 atomi % As nu sînt bine elucidate, de asemenea și domeniile bogate în metal platinic. În diagrama Pd—As apar fazele Pd_3As, Pd_5As_2, Pd_2As și $PdAs_2$, congruente; faza $Pd_{2,65}As$ (peritectică) este incertă; faza α—Pd_2As trece la 450° în β—Pd_2As.

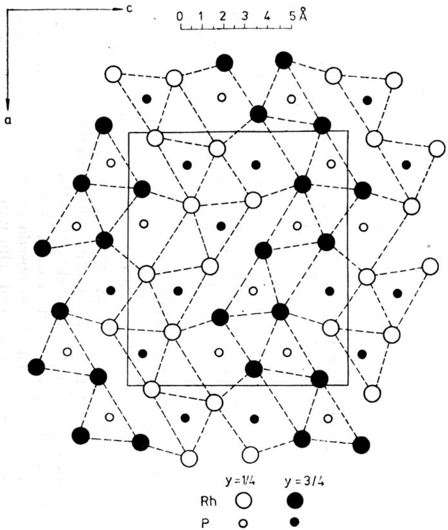


Fig. 17.12. Structura compusului Rh_4P_3.

Tabelul 17.9

Arseniurile metalelor platinice

—	—	Pd_5As (monoclinic-structură complexă)
—	—	Pd_3As (tetragonal-Fe_3P)
—	—	Pd_5As_2 (hexagonal)
—	Rh_2As α-cubic (CaF_2) β-ortorombic (Co_2Si)	Pd_2As (hexagonal-Fe_2P)
RuAs (ortorombic-MnP)	RhAs (ortorombic-MnP)	—
$RuAs_2$ (ortorombic-FeS_2-marcasit)	$RhAs_2$ (monoclinic-FeAsS)	$PdAs_2$ (cubic-FeS_2-pirită)
—	$RhAs_3$ (cubic-$CoAs_3$)	—
$OsAs_2$ (ortorombic-FeS_2-marcasit)	$IrAs_2$ (monoclinic-FeAsS)	$PtAs_2$ (cubic-FeS_2-pirită)
—	$IrAs_3$ (cubic-$CoAs_3$)	—

În ce privește celelalte metale platinice, se constată că diagramele de fază ale sistemelor M_xAs_y unde M = Ru, Rh, Os, Ir sînt asemănătoare. Fazele $Rh_{1,7}As$ și $Rh_{1,6-1,3}As$ nu sînt bine caracterizate. Toate arseniurile metalelor platinice, M_xAs_y sînt colorate cenușiu-negru, cu luciu metalic, stabile în aer și rezistente la atacul cu acizi.

Presiunile de disociere cresc odată cu conținutul în arsen, astfel că arseniurile de tip MAs_2 și MAs_3 prezintă presiuni de disociere foarte ridicate. Proprietățile chimice sînt în general puțin studiate. În schimb, proprietățile electrice și magnetice au stîrnit un mare interes. În tabelul următor dăm seriile izotipice de arseniuri și proprietățile lor electrice și magnetice (tabelul 17.10).

Tabelul 17.10

Serii izotipice ale arseniurilor metalelor platinice

Seria izotopică	Arseniura	Proprietăți
M_5As_2	Pd_5As_2	paramagnetică
M_2As	Pd_2As	
MAs	RuAs	
	RhAs	nimic semnalat
MAs_2 ortorombic (β-$NiAs_2$)	$RuAs_2$ $OsAs_2$	diamagnetice și semiconductori de tip n
MAs_2 (monoclinic)	$RhAs_2$ $IrAs_2$	diagmagnetice și semiconductori de tip p
MAs_3	$RhAs_3$ $IrAs_3$	diamagnetice și semiconductori de tip p
M_2As (neizotipică)	Rh_2As	paramagnetică, cu domeniul de tranziție — la 800 K

17.2.5.5. COMPUȘI CU CARBONUL ȘI SILICIUL

Carburi ale metalelor platinice. Sistemele metal platinic-carbon au fost studiate de diferiți autori, rezultatele fiind contradictorii. Literatura de specialitate indică formarea carburilor de tip MC și numai în cazul platinei și a PtC_2. Urmărindu-se solubilitatea grafitului în metale platinice, prin metoda difuziei, la temperaturi cuprinse între 500°C și temperaturile de topire respective, la rapoarte diferite, folosind tratamente lente sau brusce s-au pus în evidență monocarburile: RuC, OsC, RhC (izotipice cu WC); carbura Pd_5C_2 fiind încă discutabilă; PtC_2 a fost obținută prin acțiunea dicianului asupra platinei încălzită.

Siliciuri ale metalelor platinice. Siliciurile metalelor platinice și unele proprietăți sînt trecute în tabelul următor (tabelul 17.11).

Siliciurile metalelor platinice se pot obține fie direct din componente, sub punctele de topire, prin metoda difuziei, fie prin electroliza în topituri. Temperaturile de topire ale siliciurilor metalelor platinice sînt inferioare componentelor. Analiza datelor cu privire la temperaturile critice de transformare a siliciurilor în stare de superconductori arată că prezintă cele mai scăzute valori ca o consecință, a faptului că siliciul posedă cel mai scăzut potențial de ionizare în seria bor, siliciu, carbon, azot. Din punct de vedere chimic, siliciurile

Tabelul 17.11

Siliciurile metalelor platinice

—	—	Pd_3Si (tip Fe_3C)
Ru_2Si (anti-$PbCl_2$)	Rh_2Si (anti-$PbCl_2$)	Pd_2Si (hexagonal-Fe_2P)
Ru_5Si_3 (Rh_5-Ge_3)	Rh_5Si_3	—
	$Rh_{20}Si_{13}$	—
Ru_4Si_3	—	—
RuSi (cubic-FeSi) $RuSi_{\sim 1,5}$	RhSi (ortorombic-MnP)	PdSi (ortorombic-MnP)
—	Rh_4Si_5	—
—	Rh_3Si_2	—
—	Ir_4Si_5	—
—	Ir_3Si_4	—
—	Ir_3Si	Pt_3Si
—	Ir_3Si_2	(tetragonal-U_3Si)
	Ir_2Si (anti-$PbCl_2$)	Pt_2Si (hexagonal-Fe_2P)
—	—	$Pt_{12}Si_5$
—	—	Pt_6Si_5
OsSi (cubic-FeSi)	IrSi (ortorombic-MnP) $IrSi_{\sim 1,5}$	PtSi (ortorombic-MnP)
$OsSi_2$ (tetragonal β-$FeSi_2$)		

metalelor platinice au o stabilitate chimică excepţională şi o rezistenţă la acizi şi la oxidare care se menţine şi la temperaturi ridicate. Siliciurile metalelor tranziţionale prezintă caracter metalic, dar nu pot fi consideraţi compuşi interstiţiali; cum raporturile r_{Si}/r_M pentru metalele platinice se află între 0,84—0,87 deci, la limita condiţiei de a forma siliciuri cu structură complexă, are loc o schimbare a reţelei metalice, în care pot apare şi legături covalente Si—Si.

Din punct de vedere structural, siliciurile metalelor platinice se pot clasifica în următoarele tipuri: M_3Si, M_5Si_3, M_2Si, MSi, MSi_2.

Siliciuri de tip MM_3Si. În această grupă se încadrează Pt_3Si şi Ir_3Si cu structuri monoclinice; în anumite condiţii Pt_3Si cristalizează în structură tetragonală tip U_3Si.

Siliciuri de tip M_5Si_3. Structura pentru Rh_5Si_3 şi Ru_5Si_3 este similară cu aceea a Mn_5Si_3 şi respectiv Rh_5Ge_3. În fig. 17.13 se indică structura tip Rh_5Si_3.

Siliciul în prisma trigonală are 6 atomi metalici la distanţe cuprinse între 2,37 şi 2,53 A. Distanţele $M-M$ (2,73—3,00 Å) indică legături stabile intermetalice (r_{Rh} = 1,34 Å). De fapt structura originală o regăsim în Rh_5Ge_3.

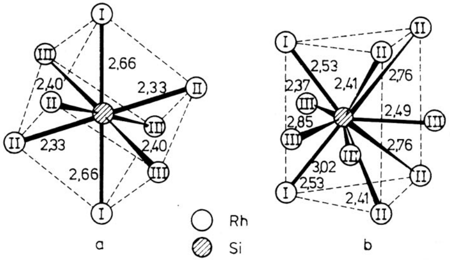


Fig. 17.13. Structura compusului Rh_5Si_3.

Siliciuri cu stoichiometrie cuprinsă între M_2Si și MSi. Siliciurile de tip M_2Si, din grupa metalelor platinice cristalizează fie în rețea tip anti-$PbCl_2$ (Ru_2Si, Ir_2Si, Rh_2Si), fie în rețea tip Fe_2P (Pd_2Si și Pt_2Si); în cazul Pt_2Si la temperatura camerii în rețea tip CaF_2 iar la temperaturi ridicate trece în structură tip Fe_2P. Siliciurile cu stoichiometrie cuprinsă între M_2Si și MSi, amintim $Rh_{20}Si_{13}$, Rh_3Si_2 și Ru_4Si_3; semnalăm structura deosebită a Ru_4Si_3 care poate fi considerată ca un intermediar între structura anti-$PbCl_2$ și structura tip CsCl (fig. 17.14).

Siliciuri de tip MSi. Monosiliciurile au în general structură fie cubică tip FeSi, fie ortorombică tip MnP (cu un grad de simetrie ceva mai scăzut). Siliciurile cu structură FeSi sînt interesante căci prezintă numere de coordinație neobișnuite; distanța mică Fe—Si (2,29) față de suma razelor covalente ($r_{Fe} + r_{Si} = 2,43$ Å) dovedește existența legăturilor covalente directe.

Semnalăm existența unui polimorfism pentru RhSi și RuSi; RhSi (forma tip MnP) conține legături Si—Rh (2,45 Å) și Si—Si (2,9 Å), în timp ce în forma tip FeS, legături Si—Rh (2,50 Å) și Si—Si (2,9 Å); pentru RuSi (forma CsCl) distanța Si—Ru (2,52 Å) și Si—Si (2,90 Å). Aceste date dovedesc interacții slabe Si—Si atît în modificația de tip FeSi, cît și modificația tip CsCl, interacția M—Si fiind aproximativ aceeași în toate cazurile.

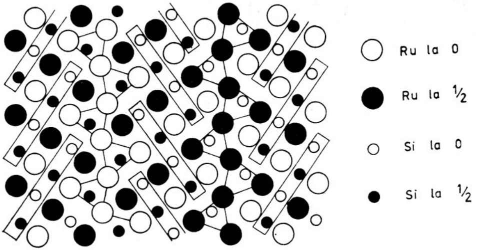


Fig. 17.14. Structura compusului Ru_4Si_3.

Polimorfismul poate fi semnalat și în cazul PtSi, cînd se constată modificări de structură la limita stoichiometrizării cu formarea unui intermediar de tip Pt_6Si_5 care există în echilibru cu PtSi. Relația între Pt_6Si_5 și PtSi este indicată în fig. 17.15.

Siliciuri de tip MSi_n. Singura disiliciură în grupa metalelor platinice este $OsSi_2$, izotipică cu $\beta-FeSi_2$. În fig. 17.16 se indică structura $OsSi_2$.

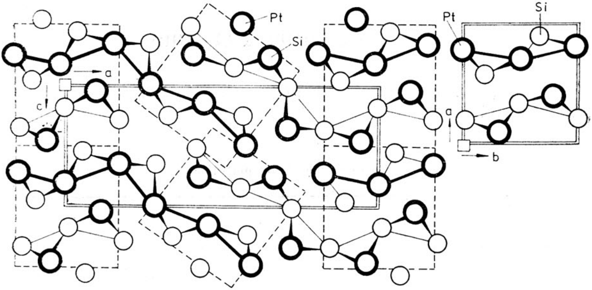
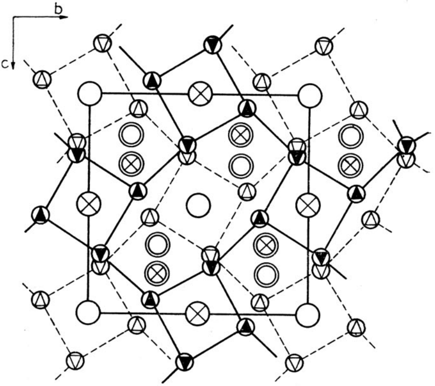


Fig. 17.15. Comparație între structura Pt_6Si_5 și PtSi.



Os_I x=±0,2142 ○ Os_{II} x = 0 ◎ Si_I x=±0,1301 Si_{II} x=±0,1280

x=±0,2858 ⊗ x = 1/2 x=±0,3699 x=±0,3720

Fig. 17.16. Structura compusului $OsSi_2$.

Fiecare atom de osmiu are 8 atomi de siliciu vecini la 2,5 Å, atomii metalici formează pătrate. Între siliciurile bogate în siliciu semnalăm compuşii iridiului şi rodiului de tip M_4Si_5 şi M_3Si_4 cu structură de tip MnP; numărul de coordinaţie a siliciului variază între 7—9, dacă se ia în considerare numai acei atomi mai apropiaţi (~ 3 Å); caracteristic este formarea de legături Si—Si (2,60 Å) fie sub formă de pătrate, fie sub formă de lanţuri.

17.2.5.6. COMPUŞI CU BORUL

Borurile metalelor platinice şi unele proprietăţi sînt trecute în tabelul următor (tabelul 17.12).

Tabelul 17.12

Borurile metalelor platinice

—	—	Pd_3B (tip — Fe_3C)
—	—	Pd_5B_2 (tip Mn_5C_2)
Ru_7B_3 (tipCr_7-C_3)	Rh_7B_3 (tip Cr_7C_3)	
RuB_2 (tip-AlB_2)	—	—
Ru_2B_5 (ε-W_2B_5)	—	—
—	RhB (anti-NiAs) ortorombic	—
OsB_2 (tip-AlB_2)	—	—
—	IrB (tip-$ThSi_2$)	PtB (anti-NiaAs) ortorombic
Os_2B_5 (ε-W_2B_5)	—	—

Borurile metalelor platinice au fost obţinute prin metoda difuziei borului în metal, temperaturile de reacţie fiind sub punctele de topire ale componentelor. *Aronsson* şi colaboratorii au examinat compuşii pe care îi formează metalele platinice cu borul folosind metoda microscopică, termodiferenţială, difracţie de raze X. Astăzi se pot clasifica borurile metalelor platinice în următoarele tipuri: M_3B, M_5B_2, M_7B_3, MB_2 şi M_2B_5. Studiile sistemelor metal-platinic-bor au semnalat şi o serie de eutectice, de exemplu: în sistemul Pd—B, la 743—845°, un eutectic pentru 26 atomi B%, precum şi în sistemul Pt—B, la 825°, un eutectic pentru 40 atomi B% (fig. 17.17 şi fig. 17.18).

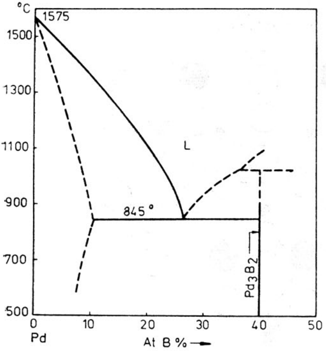


Fig. 17.17. Diagrama sistemului Pd – B.

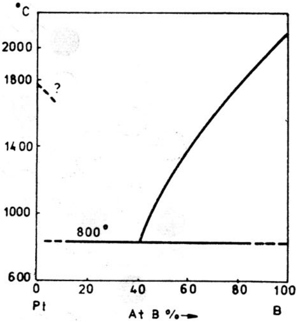


Fig. 17.18. Diagrama sistemului Pt – B.

Din punct de vedere chimic, borurile sînt stabile în mediu de acid halogenat, fiind atacate numai în topituri alcaline și dioxid de plumb. Borurile binare reacționează la temperaturi ridicate cu unele metale topite sau azoturi, formînd sisteme ternare. Din punct de vedere structural, cum raportul r_B : $r_{metal\ platinic} \sim 0,64$ Å (deci valori mari), borurile metalelor platinice vor prezenta struturi complexe, apărînd și legături B—B.

Borurile metalelor platinice bogate în metal pot fi de tip M_3B, M_5B_2 și M_7B_3. Semnalăm borura Pd_5B_2 în care apar legături Pd—Pd la 0,1 Å, valoare mai mică decît în paladiul metalic. Este intersant de menționat structura Ru_7B_3 în care apar tetraedri și octaedri formați din atomi de ruteniu (fig. 17.19).

Borurile de tip MB ($RhB_{\sim 1,1}$, IrB, PtB) cristalizează în două sisteme: RhB și PtB cu structuri similare tip anti—NiAs, în timp ce $IrB_{\sim 1,1}$ are o structură tip $ThSi_2$. În structura anti-NiAs atomii de metal se găsesc într-o împachetare hexagonală, la fel cu cei de bor, distanțele B—B sînt de 2,21 Å și respectiv 2,03 Å. Pentru IrB, cu rețea tip $ThSi_2$ cu defecte, distanța B—B (1,66 Å); totuși există dubii asupra existenței lanțurilor de atomi de bor.

Borurile metalelor platinice bogate în bor sînt de tipul MB_2 și M_2B_5. Diborurile MB_2, întîlnite la ruteniu și osmiu, cristalizează în sistemul hexagonal tip AlB_2, cînd apar rețele de atomi de bor. Borurile de tip M_2B_5 (exemple cu Ru_2B_5 și Os_2B_5) cristalizează în rețea tip ε — W_2B_5 sau ε — Mo_2B_5, de asemenea cu formarea de rețele de atomi de bor.

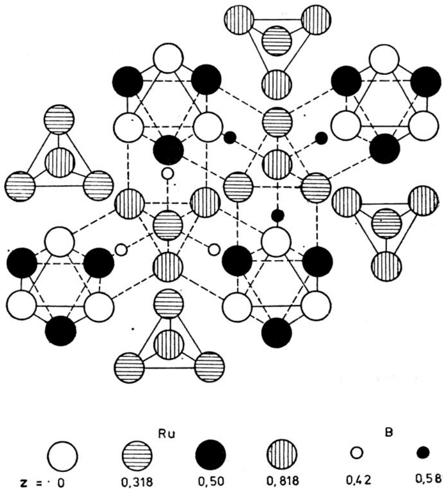


Fig. 17.19. Structura compusului Ru_7B_3.

17.2.5.7. HALOGENURI ȘI OXOHALOGENURI

Metalele platinice formează un număr foarte mare de halogenuri binare, oxohalogenuri, precum și halogeno- și oxohalogenocomplecși, metalele platinice funcționînd în diverse trepte de valență. Multe din aceste combinații prezintă proprietăți deosebit de interesante (tabelul 17.13.).

Fluoruri. Metalele platinice formează fluoruri binare, oxofluoruri, precum și fluoruri și oxofluoruri complexe ce conțin ionii $[MF_6]^{n-}$ sau $[MO_nF_m]^{x-}$.

Hexafluoruri formează toate metalele platinice afară de paladiu. În timp ce OsF_6 reprezintă cel mai stabil produs rezultat prin acțiunea fluorului aupra pulberii de osmiu la 300°C, celelalte hexafluoruri reprezintă produșii inițiali de fluorurare și s-au identificat în fază gazoasă. Stabilitatea hexafluorurilor se află în următoarea ordine: W > Re > Os > Ir > Pt și Ru > Rh, în acelaș sens cresc proprietățile oxidante, disociindu-se în fluor și fluoruri în stări de valență inferioare (RuF_5, RhF_5, PtF_4). Compusul PtF_6 este cel mai activ agent de fluorurare dintre hexafluoruri. În prezența unor donori de electroni se formează PtF_6^- (Xe sau O_2) conducînd la hexafluoroplatinați (V): $Xe^+[PtF_6]^-$ și $O_2^+[PtF_6]^-$. Toate hexafluorurile sînt reactive și corozive, de aceea se folosește aparatură din cuarț. Hexafluorurile de platină, rodiu reacționează cu sticla (chiar în condiții anhidre) la temperatura camerei. Razele ultraviolete

Halogenuri și oxohalogenuri ale metalelor platinice

Stare de oxidare	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
(II)	$RuCl_2$ $[Ru(CN)_6]^{4-}$	OsX_2 (X = Cl, I) $[Os(CN)_6]^{4-}$	—	—	PdX_2 $[PdX_4]^{2-}$	PtX_2 (X = Cl, Br, I) $[PtX_4]^{2-}$
(III)	RuX_3 $[RuX_6]^{3-}$ (X = F, Cl) $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ $[RuCl(H_2O)_5]^{2+}$	OsX_3 (X = Cl, Br, I) $[OsX_6]^{3-}$ (X = Cl, Br) $[OsX_5(H_2O)]^{2-}$	RhX_3 $[RhX_6]^{3-}$ $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ (X = F, Cl)	IrX_3 $[IrCl_6]^{3-}$ $[IrCl_4(H_2O)_2]^{2-}$	$Pd^{II}Pd^{IV}F_6$	—
(IV)	RuX_4 (X = F, Cl) $[RuX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br) (X = F, Cl, Br) $[RuCl_5(OH)]^{2-}$	OsX_4 (X = F, Cl, Br) $[OsX_6]^{2-}$ $[OsX_5(OH)]^{2-}$ (X = Cl, Br)	RhF_4 $[RhX_6]^{2-}$ (X = F, Cl)	Ir_2OBr_6 $[IrX_6]^{2-}$ (X = F, Cl, Br) $[IrCl_5(H_2O)]^{-}$ $[IrCl_4(H_2O)_2]$	PdF_4 $[PdX_6]^{2-}$	PtX_4 $[PtX_6]^{2-}$ $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$ $[PtF_2(OH)_4]^{2-}$ $[PtF_5(OMe)]^{2-}$
(V)	$(RuF_5)_4$ $[RuF_6]^{-}$	$(OsF_5)_4$ $[OsF_6]^{-}$	$(RhF_5)_4$ $[RhF_6]^{-}$	$(IrF_5)_4$ $[IrF_6]^{-}$	—	$(PtF_5)_4$ $[PtF_6]^{-}$ $PtOF_3$
(VI)	RuF_6 $RuOF_4$ $[RuO_2Cl_4]^{2-}$	OsF_6 $OsOX_4$ (X = F, Cl) $[OsOCl_6]^{2-}$ $[OsO_2Cl_4]^{2-}$	RhF_6	IrF_6	—	PtF_6 $PtOF_4$
(VII)	—	$OsOF_5$	—	—	—	$PtOF_5$
(VIII)	—	OsO_3F_2 $[OsO_3F_3]^{-}$ $[OsO_4X_2]^{2-}$	—	—	—	—

X = F, Cl, Br, I

și temperaturile ridicate produc descompunerea în fluoruri inferioare (chiar OsF_6 conducînd la OsF_5). Hidrolizează cu vaporii de apă și violent cu apa, de exemplu IrF_6 dă HF, O_2, O_3 și $IrO_2 \cdot nH_2O$, în timp ce OsF_6 formează OsO_4, HF și OsF_6^-. Toate hexafluorurile sînt octaedrice; proprietățile lor magnetice și spectrale au fost studiate și interpretate în baza teoriei cîmpului cristalin. Pentafluorurile se obțin prin disocierea termică a MF_6 sau prin reacții de fluorurare în anumite condiții. Astfel produsul de fluorurare a Ru la 300°C este RuF_5 și a $PtCl_2$ la 350°C este PtF_5. Pentaflorurile OsF_5 se obține prin disoocierea OsF_6 sub acțiunea razelor UV sau prin reducerea sa cu I_2 în mediu de IF_5. Fluorurarea Rh la 400°C conduce la RhF_5, iar a Ir la 360°C la IrF_5. Pentafluorurile sînt reactive și hidrolizabile; PtF_5 se disproporționează în PtF_4 și PtF_6.

Primele determinări de structură au fost efectuate pe RuF_5 (constatîndu-se că este un tetramer cu punți neliniare $M-F-M$ (unghiul de 132°), similar cu pentafluorurile de Nb, Ta și Mo. Pentafluorurile IrF_5 și OsF_5 sînt izomorfe cu RuF_5 și probabil sînt tot tetrameri. Modificările de culoare observate în cazul $(OsF_5)_4$ (verde $\longrightarrow$ lichid verde $\longrightarrow$ lichid albastru $\longrightarrow$ vapori incolori), indică probabil un proces de depolimerizare.

Pentaflorurile metalelor platinice sînt folosite în chimia gazelor rare, formîndu-se fluoruri de xenon. Astfel $F_{11}PtXe$ a fost preparată prin fluorurarea unui amestec de Xe și PtF_5, în raport molar 1 : 1, la temperaturi și presiuni înalte; studii de raze X au pus în evidență $[XeF_5]^+ [PtF_6]^-$.

Compușii $nXeF_2 \cdot MF_5$ (M = Ru, Os, Ir, Pt), $2XeF_2 \cdot MF_5$ (M = Ru, Os, Ir, Pt) și $XeF_2 \cdot MF_5$ (M = Ru, Ir, Pt) s-au preparat prin interacția directă a fluorurilor, în solvent Br F_5. Spectrele de vibrație sugerează posibilitatea de a fi formulați sub formă de săruri: $[FXe]^+ [MF_6]^-$; $[Xe_2F_3]^+ [MF_6]^-$ și $[FXe]^+ [M_2F_{11}]^-$. Tetrafluorurile se pot obține prin următoarele metode:

$$10RuF_5 + I_2 \longrightarrow 10RuF_4 + 2IF_5$$

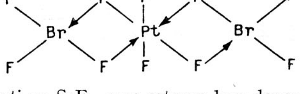
$$OsF_6 \xrightarrow{W(CO)_6} OsF_4$$

$$RhCl_3 \xrightarrow{BrF_3(l)} RhF_4 \cdot 2BrF_3 \xrightarrow{t^\circ} RhF_4$$

$$Pt \xrightarrow{BrF_3(l)} PtF_4 \cdot 2BrF_3 \xrightarrow{t^\circ} PtF_4 \xleftarrow{F_2} PtBr_2$$

$$PdBr_2 \xrightarrow{BrF_3(l)} Pd^{II}Pd^{IV}F_6 \xrightarrow{F_2,\ 150^\circ} PdF_4$$

Formarea acestor aducți cu BrF_3, ca produși intermediari, este întîlnită în cazul preparării multor fluoruri ale metalelor tranziționale pe această cale; acești aducți pot fi considerați ionici, de exemplu $[BrF_2^+]_2 [MF_6]^{2-}$ sau specii ce conțin punți de fluor:



Similar, se obțin aducți cu SeF_4, care este un bun donor de F^-, formîndu-se compuși ionici $[SeF_3]_2^+ [PtF_6]^{2-}$. Proprietățile chimice ale tetrafluorurilor

metalelor platinice au fost puţin studiate. Tetrafluorurile hidrolizează violent în prezenţa apei; în cazul PtF_4 în mediu de MeOH sau H_2O s-au pus în evidenţă specii ca $[PtF_2(OH)_4]^{2-}$ şi $[PtF_5(OMe)]^{2-}$ şi s-a putut izola $PtF_2(OMe)_2$. Structurile pentru PdF_4 şi PtF_4 sînt similare cu structura UCl_4.

Trifluorurile, MF_3 se cunosc pentru M = Ru, Rh, Ir. Se pot obţine prin fluorurarea directă (în cazul Rh), reacţia de schimb cu clorurile respective (RhF_3) sau reducerea fluorurilor din stări de valenţă superioare:

$$5RuF_5 + I_2 \xrightarrow{250°} 2IF_5 + 5RuF_3$$

$$IrF_6 + Ir \xrightarrow{50°} 2IrF_3$$

Se cunosc fluorurile anhidre RhF_3 şi IrF_3 (care nu sînt atacate de apă şi baze), precum şi cristalohidraţii $RhF_3 \cdot 6H_2O$ şi $RhF_3 \cdot 9H_2O$. Trifluorurile de Rh şi Ir au structură de ReO_3 distorsionată. Se presupune că ar exista o trifluorură de paladiu, de tipul $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$.

Difluoruri sînt menţionate în cazul Pd(II); se obţine PdF_2 prin reacţia $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ cu SeF_4:

$$Pd^{II}Pd^{IV}F_6 + SeF_4 \longrightarrow 2PdF_2 + SeF_6$$

Fluorura binară, PdF_2 este paramagnetică. Ionul Pd^{2+} se găseşte de asemenea în compuşii de tipul: $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$, $Pd^{II}Sn^{IV}F_6$ sau $Pd^{II}Ge^{IV}F_6$ şi care se pot obţine prin adăugarea BrF_3 la amestecuri de $PdBr_2$ şi $SnBr_4$ (sau $GeBr_4$).

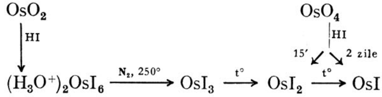
Oxofluoruri. Se formează $RuOF_4$ incoloră, prin acţiuna BrF_3 asupra ruteniului, oxigenul provenind din atacul sticlei; acţiunea BrF_3 asupra OsO_4 în prezenţă de KBr conduce un produs solid portocaliu de compoziţie $KOsO_3F_3$ care este stabil în aer uscat; în prezenţă de exces de OsO_4 la 100° sau prin fluorurarea directă a OsO_4, se formează, oxofluorura volatilă portocalie OsO_3F_2, cu $P_{topire} = 170°C$. Fluorurarea directă a OsO_2 conduce la $OsOF_5$, de culoare verde, cu $P_{top.} = 59,8°C$, care este izomorf cu UF_6 şi se presupune octaedric; asemănător cu alte oxofluoruri este stabilă în aer uscat. Spectrul IR al $OsOF_5$ este similar cu al $ReOF_5$, prezentînd o simetrie C_{4v}. Se cunosc şi $OsOF_4$ şi $PtOF_4$; la fluorurarea directă a platinei în aparatură specială s-a separat un produs solid roşu închis, cu $p_{top.} = 75°C$ şi anume $PtOF_4$, homolog cu seria $MoOF_4$, WOF_4 şi $ReOF_4$. Nu se cunosc oxofluoruri ale Rh şi Ir.

Cloruri, bromuri şi ioduri. Ruteniul formează trihalogenuri de forma RuX_3; triclorura, $\beta - RuCl_3$ este una din cele mai importante combinaţii ale ruteniului şi se obţine uşor prin acţiunea unui amestec de Cl_2 şi CO asupra metalului, la 370°, sau prin evaporarea soluţiei etanolice a hexaclororutenaţilor (IV). Se prezintă sub forma unei pulberi cenuşii solubile în etanol; în jur de 450°, clorul transformă forma $\beta - RuCl_3$ în forma $\alpha - RuCl_3$, cu aspect metalic, negru lucitor, insolubilă în apă şi etanol; $\alpha - RuCl_3$ prezintă proprietăţi antiferomagnetice. Literatura de specialitate menţionează şi existenţa unei dicloruri, $RuCl_2$ care se separă printre produşii obţinuţi la clorurarea ruteniului; se caracterizează prin nevolatilitate, solubilitate redusă în apă rece, acizi sau hidroxizi alcalini.

Clorura de ruteniu (IV) se cunoaște sub formă de cristalohidrat, $RuCl_4 \cdot 5H_2O$ și ca hidroxoclorură, $Ru(OH)Cl_3$. Aceste două produse se obțin prin reducerea sau descompunerea RuO_4 în mediu de acid clorhidric, în diferite condiții. Clorura hidratată, cristale roșii, higroscopice, se obține la încălzirea unei soluții de $(H_3O)_2[RuO_2Cl_4]$ în HCl, prin care se barbotează un curent de clor, apoi se evaporă pe P_2O_5; trebuie să admitem că apa funcționează ca agent reducător în această reacție. Hidroxoclorura poate fi izolată prin uscarea unei soluții de RuO_4 în acid clorhidric, separîndu-se un solid de asemenea roșu închis, foarte solubil în apă. Comportarea sistemului Ru(IV)—Cl în soluție apoasă, la concentrații mici de clorură este complicată; se observă modificări de culoare, de la roșu, la galben, la violet, în funcție de concentrația ionilor de clor, precum și de *p*H; se presupune existența unor specii noi ca: $[Ru(H_2O)_2Cl_2(OH)_2]$, $[Ru(H_2O)(OH)_2Cl_2]^-$ și $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$. Tribromura nu se poate obține pură; prin evaporarea unei soluții ce conține $Ru_2O_3 \cdot nH_2O$ în HBr se separă cristale verzi, higroscopice. *Iodura*, RuI_3 se obține prin reacția de schimb între $RuCl_3$ și KI, este insolubilă în solvenți obișnuiți, elimină ușor iod.

Osmiul formează halogenuri de tipul OsX_4, OsX_3, OsX_2. Clorurarea osmiului conduce la un amestec de $OsCl_3$ și $OsCl_4$, triclorura predominînd numai în jur de 500°; $OsCl_4$ pură se formează în exces de clor la 650°C. *Triclorura de osmiu* se obține pură prin descompunerea termică, în curent de clor, a $(NH_4)_2OsCl_6$; se prezintă ca o pulbere higroscopică solubilă în apă și etanol, care sublimă în jur de 350° și disproporționează, la 550°, în $OsCl_2$ nevolatilă și $OsCl_4$ volatilă. *Diclorura de osmiu* inertă se poate obține numai pe această cale și se eliberează de alte cloruri prin fierbere cu soluții concentrate de acid clorhidric. $OsCl_4$ sublimă la 650° dar este insolubilă în reactivi obișnuiți; în afară de HNO_3 și alți agenți oxidanți; reacționează cu apa, încet, conducînd la $OsO_2 \cdot nH_2O$.

Tetrabromura de osmiu, similară, se obține prin interacția directă a elementelor, în tub închis. Iodurile de osmiu au fost studiate recent prin următoarele reacții:



Monoiodura de osmiu are moment magnetic efectiv, la temperatura camerii, de 0,5 MB, sugerînd existența unor interacții Os—Os.

Interacția osmiului cu oxigen și clor, la 400°C, conduce la cristale brune ce corespund compoziției $OsOCl_4$. Dacă acest produs solid se dizolvă în acid clorhidric concentrat, la adăugare de CsCl se obține un produs verde închis ce conține ionul $[OsOCl_6]^{-2}$; prin recristalizarea acestui produs s-au separat și cristale portocalii de $Cs_2OsO_2Cl_4$. Interacția osmiului cu clor și aer la 650—700°C conduce la un produs roșu hidrolizabil, presupus $Cl_4OsOOsCl_4$.

La evaporarea unei soluții de RuO_4 se seapară (*cristalohidratul* „$RuCl_3 \cdot nH_2O$" produs comercial, care este un amestec de specii diferite: oxocloruri,

cloro- și clorohidroxoderivați ai Ru (III) și Ru(IV). S-au identificat următoarele oxohalogenuri ale ruteniului: Ru_2OCl_5, Ru_2OCl_4, Ru_2OCl_6, anionul $[RuO_2Cl_3]^{2-}$, precum și cationii: $[Ru(H_2O)_6]^+$, $[RuCl(H_2O)_5]^{2+}$, *cis* și *trans*—$[RuCl_2(H_2O)_4]^+$.

Rodiul, formează exclusiv trihalogenuri anhidre și cristalohidrați. Astfel $RhCl_3$ se obține prin clorurarea directă a rodiului metalic și poate fi sublimată în jur de 900°C conducînd la un produs roșu; este izostructurală cu $AlCl_3$ formînd o celulă pseudohexagonală cu defecte. Prin deshidratarea unei soluții apoase de triclorură de rodiu la 180°, în HCl uscat, conduce la $RhCl_3$, roșie care este mult mai reactivă, dizolvîndu-se în apă; prin încălzire la 300° se pierde această proprietate. Structura acestor modificații nu este cunoscută.

Trihalogenurile de iridiu (III) au fost studiate de *Samoilov* și colaboratori. Clorura de iridiu $IrCl_3$ s-a preparat prin acțiunea clorului lichid asupra pulberii de iridiu la 865 K, în tub închis, clorul fiind la o presiune de 7 atm. După 70 ore apare o pulbere verde de $IrCl_3$, care devine cristalină în cîteva zile, în atmosferă de clor; se cunosc două modificații $\beta-IrCl_3$ (roșu închis) și $\alpha-IrCl_3$ (galbenă), ambele forme sînt greu solubile în apă.

Bromura de iridiu $IrBr_3$ s-a preparat pe o cale similară, din iridiu încălzit la 840 K sub o presiune de 8—9 atm. de brom; reacția are loc încet și se separă o pulbere cristalină, cenușie, greu solubilă în apă și acizi. Este diamagnetică, spectrul IR prezintă frecvența de legătură Ir—Br la 370 cm^{-1}. La piroliză se descompune, în vacuum, în elemente. La acțiunea HBr gazos asupra $IrO_2 \cdot 2H_2O$, la 440°C, s-a obținut oxohalogenura Ir_2OBr_6.

Iodura de iridiu IrI_3 s-a obținut prin acțiunea HI la 400 K asupra $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$, cînd se separă o pulbere neagră insolubilă în apă și în acizi. Piroliza trihalogenurilor de iridiu conduce la separarea metalului, fără a se pune în evidență formarea halogenurilor de iridiu în stări de valență inferioare.

Paladiul formează numai halogenuri de forma PdX_2. *Clorura de paladiu* (II) se obține prin acțiunea clorului asupra paladiului încălzit la roșu; se prezintă ca o pulbere cristalină de culoare roșie, higroscopică și solubilă în apă. Din soluția apoasă cristalizează dihidratul, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$. În produsul anhidru se găsesc lanțuri infinite de forma indicată (fig. 17.20).

Diclorura de paladiu este solubilă în acid clorhidric sau soluții de cloruri alcaline, cu formarea ionului $[PdCl_4]^{2-}$. Clorura reacționează cu diferiți liganzi (*L*) amine, fosfine, sulfuri, biguanide etc., formîndu-se compuși coordinativi de tip L_2PdCl_2 și $[LPdCl_2]_2$.

Dibromura de paladiu, $PdBr_2$ se obține din elemente, în prezență de acid azotic; se prezintă ca o masă brună, insolubilă în apă, dar solubilă în acid bromhidric. PdI_2 poate fi precipitată prin adăugare de ioduri alcaline în soluții ce conțin Pd(II); produsul roșu-negru este foarte greu solubil în apă, ușor solubil în exces de iodură de potasiu conducînd la soluții roșii ce conțin ionul $[PdI_4]^{2-}$.

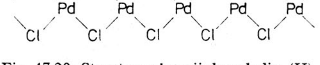


Fig. 17.20. Structura clorurii de paladiu (II).

Halogenurile de platin (II) sînt mai puțin stabile decît cele ale Pd(II). $PtCl_2$ se obține fie prin încălzirea metalului în clor la 500°C, fie prin descom-

punerea termică a tetraclorurii de platin. Studii de raze X asupra cristalelor roșu-negru au dovedit prezența *compușilor cluster* Pt_6Cl_{12}, coordinarea platinei este plan pătrată, cu punți de clor. Clorura de platin (II) este insolabilă în apă, solubilă în acid clorhidric, formînd ionul $[PtCl_4]^{2-}$. Se cunosc multe săruri ce conțin acest ion.

Dibromura brună și *diiodura neagră* se pot forma prin descompunerea termică a tetrahalogenurilor de platin (IV). *Clorura de platin* (IV) este o substanță cristalină roșu-brună, care se poate obține prin încălzirea platinei cu clor la 250—300° sau prin încălzirea platinei cu $AsCl_3$ și $SeCl_4$ în tub închis, precum și prin încălzirea acidului cloroplatinic, $(H_3O)_2PtCl_6$, la 300°C. Este foarte ușor solubilă în apă și acetonă, iar din soluții apoase cristalizează în diverse forme hidratate, printre care s-a identificat și clorohidroxionul $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$. Tetrabromura și tetraiodura $PtBr_4$ și PtI_4 se obțin direct din elemente la 150°C; ambele se prezintă sub formă de pulberi brune-negre, solubile în apă și parțial solubile în alcool și eter. Se descompun la încălzire în jur de 180° în halogenuri ale Pt(II) și halogen.

Tribromura de platin se prepară prin bromurarea metalului, la 900°C în tub închis, apoi la coborîrea temperaturii la 300° se separă cristale verde-negru. Este un compus ce conține platina în stare de valență mixtă; constă din unități de hexamer Pt_6Br_{12} și un lanț de atomi de Pt(IV) cu unități octaedrice $PtBr_2Br_{4/2}$. *Clusterul hexameric* ce conține Pt(II) este similar cu cel din $PtBr_2$, cu un aranjament plan pătrat a atomilor de brom în jurul fiecărui atom de platin, distanțele Pt—Pt (3,43 Å), iar Pt—Br (2,447Å).

Triclorura de platin s-a separat ca o pulbere verde-negru, din reacția dintre elemente în tub închis, la 600°C și presiune de clor de 10 atm. La răcire la 400° se separă pulberea verde-negru, izostructurală cu $PtBr_3$.

Triiodura de platin se separă ca un precipitat negru, la adăugarea KI la o soluție rece ce conține $[PtCl_6]^{2-}$; prin încălzire la 270° separă PtI_2; cristalele diamagnetice, pare să fie un amestec de PtI_2 și PtI_4 cu structură tip cluster.

Halogenuri și oxohalogenuri complexe. *Ruteniul* și *osmiul* formează halogenuri complexe corespunzînd stărilor de valențe (II)—(VIII). Stabilitatea mai mare a stării de valență (III) pentru ruteniu comparativ cu osmiu (III) apare în halogenuri complexe. Chiar și din punct de vedere numeric, compușii coordinativi ai Ru (III) sînt considerabil mai numeroși decît cei ai Os(III). Nu se cunosc încă fluorocomplecși ai Os(III), în schimb K_3RuF_6 se poate prepara prin tratarea $RuCl_3$ cu KHF_2 în topitură; este inertă topitura față de apă, însă la tratarea cu acizii diluați se formează soluții în care se găsește ionul $[RuF_6]^{3-}$, dar care hidrolizează puțin.

Halogenurile de Ru (III) și Os(III) formează halogenocomplecșii ce conțin pe lîngă ionii $[RuX_6]^{3-}$ și respectiv $[OsX_6]^{3-}$ (unde $X = Cl$, Br), în cazul ruteniului și speciile de tip $[RuCl_4]^-$, $[RuCl_5]^{2-}$ și $[RuCl_7]^{4-}$. Atît Ru(IV) cît și Os(IV), formează halogenuri complexe. Hexafluorocomplecșii (IV) conțin ionii $[RuF_6]^{2-}$ și respectiv $[OsF_6]^{2-}$. $K_2[RuF_6]$ și $Cs_2[RuF_6]$ s-au preparat prin acțiunea apei asupra hexafluororutenaților (V), iar sarea de bariu prin fluorurarea unui amestec de $RuCl_3$ și $BaCl_2$. Acești compuși se descompun ușor în aer umed și în soluții apoase precipită $RuO_2 \cdot nH_2O$. La tratarea cu HX

(X = Cl, Br) se transformă în compuşi ce conţin ionii $[RuCl_6]^{2-}$ sau $[RuBr_6]^{2-}$. Ionii $[RuCl_6]^{2-}$ şi $[RuBr_6]^{2-}$ sînt bine cunoscuţi. La topirea ruteniului cu clorură de potasiu, în curent de clor, se formează sarea de potasiu, iar prin reacţii de schimb ceilalţi hexaclororutenaţi (IV). Sărurile sînt brune sau purpurii, iar prezenţa ionului octaedric este demonstrată prin izomorfismul cu sărurile corespunzătoare de Os, Ir, Pd şi Pt. În soluţie proaspătă ionul $[RuCl_6]^{2-}$ este galben, dar în timp se descompune devenind negru. Un studiu privind descompunerea termică a K_2RuCl_6, a semnalat în prima etapă formarea K_3RuCl_6 pură şi $\alpha-RuCl_3$ care sublimă iar la temperaturi mai ridicate se produce descompunerea în elemente:

$$3K_2RuCl_6 \longrightarrow 2K_3RuCl_6 + \alpha-RuCl_3 + 3/2Cl_2 \quad (650-750°C)$$

$$K_3RuCl_6 \longrightarrow 3KCl + Ru + 3/2Cl_2 \quad (800°C)$$

Hexabromorutenaţii (IV) de culoare neagră sînt similari, dar hidrolizează mult mai uşor. Cei mai importanţi halogenocomplecşi ai Os(IV) conţin ionii $[OsX_6]^{2-}$ (X = Cl, Br); toate sărurile sînt roşii sau brune şi dau soluţii portocalii; în mediu slab acid precipită $OsO_2 \cdot 2H_2O$. Compusul K_2OsCl_6 se prepară prin încălzirea pulberii de osmiu şi clorură de potasiu în curent de clor sau prin reducerea OsO_4 cu alcool în prezenţa unei soluţii concentrate apoase de KCl; celelalte săruri se obţin prin reacţii de schimb. Ionul $[OsCl_6]^{2-}$ este mult mai stabil la aquatizare decît $[RuCl_6]^{2-}$ sau $[IrCl_6]^{2-}$.

Soluţiile ce conţin ionul $[OsBr_6]^{2-}$ se obţin prin fierberea OsO_4 în exces de acid bromhidric; sărurile respective sînt negre-brune. Se menţionează şi existenţa hidroxohalogenocomplecşilor $M^I_2[RuCl_5(OH)]$, $M^I_2[OsCl_5(OH)]$ şi $M^I_2[OsBr_5(OH)]$; primul compus este considerat binuclear, cu punte de oxigen, $M^I_4[Cl_5RuORuCl_5] \cdot H_2O$, unghiul RuORu, 180° şi ClRuO, 90°.

Hexafluorocomplecşii corespunzînd stării de valenţă cinci pot fi preparaţi fie prin fluorurarea directă sau cu BrF_3 a pulberii metalice de ruteniu sau halogenurilor ($RuCl_3$ sau $OsCl_4$) în prezenţă de fluoruri alcaline. Prin studii de raze X s-a pus în evidenţă prezenţa ionului octaedric $[MF_6]^-$. *Fluororutenaţii* (V) se dizolvă în apă cu eliminare de oxigen, reducerea la $[RuF_6]^{2-}$ şi producerea de urme de RuO_4. Sărurile de osmiu dizolvate în apă nu reacţionează în acest mod, în schimb în mediu bazic elimină oxigen şi se formează $[OsF_6]^{2-}$. Ionii $[MF_6]^-$ au configuraţie t^3_{2g} cu trei electroni impari. Momentele lor magnetice sînt de ~ 3,7 MB pentru (Ru)şi ~ 3,2 MB (Os).

Rodiul şi iridiul formează halogenuri complexe în stările de valenţă (III), (IV) şi (V). Singurele halogenuri complexe ale rodiului şi iridiului (V) sînt fluorocomplecşii de tip $M^I[MF_6]$. Hexafluoroiridaţii (V) se prepară la acţiunea BrF_3 asupra unui amestec de $IrBr_3$ şi MCl sau MCl_2. Sînt coloraţi în roz, paramagnetici şi se dizolvă în apă cu degajare de oxigen şi reducerea iridiului, cu formarea ionului $[IrF_6]^{2-}$; conţin octaedri distorsionaţi IrF_6^-; momentul magnetic de 1,25 MB la temperatura camerii şi variază cu temperatura.

Compusul $CsRhF_6$ s-a obţinut prin interacţia CsF şi RhF_3 în mediu de IF_5; sarea de cesiu de culoare roşu-brun este izomorfă cu $CsPtF_6$. Starea de valenţă (IV) este puţin caracteristică pentru aceste două metale platinice. Sărurile alcaline $M^I_2RhF_6$ se obţin prin acţiunea F_2 sau BrF_3 asupra unui

amestec stoichiometric de $RhCl_3$ și clorură a unui metal alcalin. *Hexafluororodiații* (IV) sînt galbeni și hidrolizează complet în contact cu apa. Hexaclororodiații (IV) se obțin prin oxidarea soluțiilor de sulfat de Rh (III) cu bismutat de sodiu, $Ce(SO_4)_2$, ozon sau hipobromit, formîndu-se colorația roșie caracteristică a rodiului (IV).

Starea de valență (IV) pentru iridiu este întîlnită des în hexahalogenoiridați $[IrX_6]^{2-}$, X = F, Cl, Br. Hexafluoroiridații, $M_2[IrF_6]$ se obțin numai indirect, deoarece prin fluorurare cu agenți puternici se obțin compuși ai iridiului (V). La tratarea $K[IrF_6]$ cu apă, se obține prin reducere ionul $[IrF_6]^{2-}$. Hexacloroiridații (IV) se obțin fie prin clorurarea unui amestec de pulbere de iridiu și o clorură alcalină, fie, în soluție, prin adăugarea unei cloruri alcaline la o suspensie de $IrO_2 \cdot nH_2O$ în mediu de HCl. Sarea de sodiu, $Na_2[IrCl_6]$ reprezintă materialul de plecare pentru prepararea altor complecși de iridiu. Toți hexacloroiridații sînt de culoare roșie închis, în general solubilitatea descrește cu creșterea volumului cationului: astfel $Na_2[IrCl_6]$ este foarte solubilă în apă, pe cînd sarea de cesiu, sau alți cationi organici sau complecși (de exemplu, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$) sînt greu solubili. Soluțiile apoase ce conțin ionul $[IrCl_3]^{2-}$ hidrolizează foarte încet, iar în mediu de HCl diluat pare să fie stabil. Recent, într-un studiu fotochimic s-a constatat că ionul $[IrCl_6]^{2-}$ poate deveni fotosensibil în funcție de lungimea de undă; prin reacția de aquatizare s-a pus în evidență ionul $[IrCl_5(H_2O)]^-$, iar în reacția de reducere și aquatizare ionul $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$. În mediu bazic reducerea Ir(IV) la Ir(III) nu este fotochimică, se produce degajare de oxigen:

$$2[IrCl_6]^{2-} + 2OH^- \longrightarrow [IrCl_6]^{3-} + 1/2O_2 + H_2O$$

Cantitatea de oxigen degajată a fost determinată prin gaz cromatografie și spectroscopie de masă și confirmă această stoichiometrie. Se presupune că în mediu acid are loc următorul echilibru, cînd $[IrCl_6]^{3-}$ format se poate oxida la $[IrCl_6]^{2-}$, la temperatura camerei

$$2[IrCl_6]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2[IrCl_6]^{3-} + 1/2O_2 + 2H^+$$

Acțiunea clorului sau apei regale asupra $(NH_4)_2[IrCl_6]$ conduce la o formă hidratată de $IrCl_4$, dar aceasta pierde ușor apa și clor, la cald și nu poate fi pură. S-au identificat în aceste soluții cationul $[Ir(H_2O)_3Cl_3]^+$ și de asemenea $[Ir(H_2O)_2Cl_4]$.

Hexabromoiridații (IV) s-au izolat din soluții de $IrO_2 \cdot nH_2O$ în acid bromhidric. Aceste săruri sînt pulberi albastru-închis, iar în soluție albastru deschis. Solubilitatea lor este în funcție de dimensiunile cationului, analog cu hexaclororoderivații. Ionul $[IrBr_6]^{2-}$ diferă de fluoro- și cloroderivați prin aceea că hidrolizează încet în apă, în plus eliberează halogen. Soluțiile diluate în HBr și care conțin cantități mici de brom, sînt stabile. Iridiul (IV) este coordinat octaedric, are configurația t_{2g}^5 cu un electron impar; susceptibilitatea magnetică măsurată pe $[IrCl_6]^{2-}$ este de 1,6—1,7 MB.

Rodiul și iridiul (III) formează hexahalogeno- și aquohalogenocomplecși. Rodiul (III) formează prin dizolvarea $Rh_2O_3 \cdot nH_2O$ în acizi minerali, la rece, o soluție de $RhCl_3 \cdot nH_2O$; folosind $H_2^{18}O$ s-a determinat numărul de molecule de apă (5,9 $\pm$ 0,4). Prin acidularea acestei soluții $\sim$ 0,1 M în acid, în soluție

s-au identificat cationii $[Rh(H_2O)_5Cl]^{2+}$ și $[Rh(H_2O)_4Cl_2]^+$; în continuare la concentrații mai mari în acizi, folosind schimbători de ioni s-au identificat izomerii *cis* și *trans*- $[RhCl_3(H_2O)_3]$, precum și anionii de culoare roșie $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$, $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$, în final anionul roz $[RhCl_6]^{3-}$ la concentrații mari de HCl.

Hexaclororodiații (III) se obțin în mod obișnuit prin încălzirea rodiului metalic și o clorură alcalină în clor, extragerea topiturii cu apă și recristalizare. *Hexafluororodiații* (III) conțin $[RhF_6]^{3-}$; se poate obține prin topirea $K_3[Rh(NO_2)_6]$ cu KHF_2 și recristalizare rapidă din mediu slab acid, deoarece în prezență apei hidrolizează.

Iridiul (III) formează o serie de specii de aquahalogenoioni la dizolvarea $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ în acizi minerali; de exemplu la $pH = 3$, la temperaturi între 25—110°C aquatizarea $[IrCl_6]^{3-}$ a condus la $[Ir(H_2O)Cl_5]^{2-}$, $[Ir(H_2O)_2Cl_4]^-$ $[Ir(H_2O)_3Cl_3]$. Aplicîndu-se atomi marcați ^{36}Cl, mecanismul hidrolizei a fost elucidat pe baza datelor electroforetice.

Dintre cei mai importanți compuși ai Pd(II) și Pt(II) sînt *tetrahalogenometalații*. La dizolvarea diferiților compuși ai Pd(II) și Pt(II) în HCl se formează anionii $[MCl_4]^{2-}$. Cloroplatinații (II) se mai pot obține prin reducerea hexacloroplatinaților (IV). Tetraclorometalații de potasiu conțin anioni plan pătrați. Se cunosc o serie de săruri ce conțin acești halogenoioni, de tip $[ML_4]$ $[M'X_4]$ unde $M' =$ Pd sau Pt, în timp ce $M =$ Pd, Pt sau Cu; $L =$ ligand neutru; $X =$ ion halogen sau pseudohalogen. Se cunosc astfel *săruri Magnus* de culoare verde: $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$, $[Pd(NH_3)_4]$ $[Pd(SCN)_4]$, $[Cu(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$. Prin reacții de schimb s-au obținut serii de halogeno și pseudohalogenometalați, culoarea intensificîndu-se cu trecerea de la $F^- \longrightarrow I^-$. Reacții de schimb pot avea loc chiar în sărurile Magnus; astfel la adăugare de KI la $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$ la 0°C se formează compusul $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtI_4]$ și nu conține anionul $[PtI_6]^{2-}$.

Paladiul (IV) și *platina* (IV) formează hexahalogenometalați, care sînt mai stabili decît halogenurile binare. Se cunosc două tipuri de compuși $M_2[MX_6]$ ($X =$ F, Cl, Br) și diamine MAm_2X_4. Hexahalogenopaladații sînt mai stabili în cazul cloro- și bromo- față de fluoroderivații.

Studii de raze X au arătat că ionul $[PdCl_6]^{2-}$ este octaedric în $Rb_2[PdCl_6]$. Ionul $[PdCl_6]^{2-}$ se formează cînd se dizolvă paladiul în apă regală sau se saturează cu clor o soluție de $PdCl_2$; în cazul ionului $[PdBr_6]^{2-}$ se formează la saturarea cu brom a soluției ce conține $M_2[PdBr_4]$; primele săruri sînt roșii, respectiv negre; la încălzirea lor pierd halogen cu separarea sărurilor $M_2[PdX_4]$. Reacționează rapid cu NH_4OH cu degajare de azot și se descompun în apă, cu degajare de halogen și separarea compușilor de Pd(II). La acțiunea BrF_3 asupra $M_2[PdCl_4]$ sau $M_2[PdCl_6]$ s-au preparat hexafluoropaladații (IV) de tip $M_2[PdF_6]$ unde $M =$ K, Rb, sau Cs. Studii de raze X au demonstrat prezența octaedrului $[PdF_6]^{2-}$ în cristale. Acesta hidrolizează repede în apă cu precipitarea $PdO \cdot nH_2O$.

Platina (IV) formează hexahalogenoplatinați ce conțin ionii $[PtX_6]^{2-}$ foarte stabili; $[PtCl_6]^{2-}$ se obține prin dizolvarea platinei în apă regală, prin oxidarea compușilor de Pt(II) cu Cl_2, Br_2 sau H_2O_2, precum și prin reacții de schimb cu hexacloroplatinați. Ionii $[PtX_6]^{2-}$ sînt diamagnetici, octaedrici;

pot forma reacții de substituție conducînd la halogenoderivații: $[PtAm_4X_2]X_2$, $M[PtAmX_5]$. Hexafluoroplatinații se obțin prin acțiunea fluorului sau BrF_3 asupra compușilor $M_2[PtCl_6]$. În contrast cu comportarea $[PdF_6]^{2-}$, ionul $[PtF_6]^{2-}$ hidrolizează în apă mult mai greu, iar sărurile pot fi recristalizate.

17.2.5.8. SĂRURI ALE OXOACIZILOR

În general pentru metalele platinice nu este caractaristică formarea de săruri ale oxiacizilor. Totuși, în ultimul timp s-a acordat deosebită atenție acestui domeniu.

Ruteniul și osmiul formează carboxilați, azotați și oxalați, care ridică probleme interesante din punct de vedere structural. Ruteniu (III), similar cu reniu (III) formează carboxilați complecși, cu punți carboxilice, de tipul $Ru_2(O_2CR)_4X_2$. Compusul, clorura tetra-*n*-butiratodiruteniu, conține speciile $[Ru_2(O_2CC_3H_7)_4]^+$ cu legătura Ru—Ru foarte scurtă (2,281 Å).

În baza spectrelor rmn și IR efectuate asupra compușilor de tip $RuCl(CO)X(PMe_2Ph)_3$ cu $X = NO_3$, CN_3CO_2, $C_2H_5CO_2$ sau $PhCO_2$ s-a dovedit că oxoanionii monodentați sînt legați direct de metal, oxoanionul ocupă poziție *cis* atît față de Cl, cît și față de CO, acești liganzi fiind plasați între ei în poziție *trans*.

Se cunosc compuși ai Ru și Os ce conțin anioni azotat și carbonat; au fost identificați ca produși rezultați din reacții de oxidare a liganzilor NO și respectiv CO (fig. 17.21).

Recent s-a studiat și formarea compușilor osmiului cu oxalat, cu formarea oxocompușilor $K_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$ și $K_2[OsO_2(OH)_2(C_2O_4)_2]$. S-au sintetizat și separat prin electroforeză pe hîrtie o serie de specii nitrato-aqua-nitrozil ruteniu (III), $Ru(NO)(NO_3)_x(H_2O)_{5-x}^{(3-x)+}$ cu $x \leqslant 4$.

Rodiul și *iridiul* formează o serie de săruri simple și complexe cu anionii $CH_3CO_2^-$, SO_4^{2-}, IO_6^{3-}. Acetatul de rodiu (II) monohidrat este izostructural cu monohidratul acetatului de cupru (II), cu punți acetat și legături $M-M$ scurte. Formarea și proprietățile aducților acetatului de rodiu (II) continuă să atragă atenția, studiindu-se proprietățile termice și spectroscopice. O atenție deosebită s-a acordat compușilor micști ai Rh cu acetilacetonă, aplicînd *reacții* de *oxido-adiție* și *oxido-eliminare*; s-au identificat compușii Rh (I) mononucleari: $[Rh(acac)(PPh_2Me)_2]$ și $[Rh(acac)(PPh_3)_2]$. S-au studiat

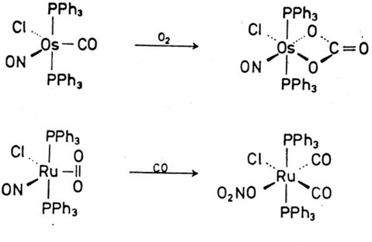


Fig. 17.21. Combinații complexe ale ruteniului osmiului ce conțin ioni azotat și respectiv carbonat.

acetilacetonați și fluoroacetilacetonați micști ai hidrurii de Ir (III), reprezentînd primii compuși de acest fel: IrH_2L *(acac)*, unde $L = PPh_3$ sau $AsPh_3$ și *acac* = acetilacetonat, trifluoro- și hexafluoro-acetilacetonat. Sulfații de iridiu cu punte de oxigen sau azot, se prezintă ca trimeri și au compoziția următoare $K_{10}OIr_3(SO_4)_9 \cdot 3H_2O$ și $K_4NIr_3(SO_4)_6 \cdot 3H_2O$ (fig. 17.22).

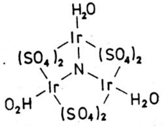
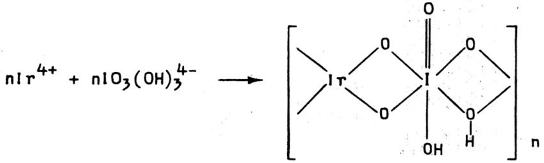


Fig. 17.22. Structura compusului $K_4NIr_3(SO_4)_6 \cdot 3H_2O$.

Pe baza spectrelor electronice, IR și *Mössbauer*, măsurătorilor magnetice și electrochimice se dovedește că aceste săruri conțin atomii de iridiu în diferite stări de valență; grupul SO_4 este bidentat în fiecare caz.

La acțiunea ionilor iodat sau periodat asupra soluțiilor roșii de perclorat de iridiu (IV) se presupune că se formează compusul $IrIO_8H_7$, unde anionul iodat este bidentat. $IrIO_8H_7$ poate fi deshidratat cu formare de $IrIO_6H_3$; structura este polimeră cu unități $IO_3(OH)_3^{4-}$ în jurul ionului Ir^{4+}:



Paladiul și platina. Se cunosc o serie de săruri ale oxiacizilor ce conțin anionii NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-} și $CH_3CO_2^-$.

Se formează $Pd(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ la dizolvarea Pd metalic în HNO_3; se poate deshidrata prin tratare cu $N_2O_5(l)$, cu formare de azotat anhidru; cristalele galben-brune la încălzire se descompun termic cu separare de PdO, iar la hidroliză în apă fierbinte rezultă $PdO \cdot nH_2O$. Se cunosc nitrocompuși ce conțin ionii $[M(NO_2)_4]^{2-}$ unde M = Pd(II) și Pt (II). La dizolvarea paladiului în acid sulfuric, se separă prin evaporare $PdSO_4 \cdot 2H_2O$, cristale roșii-brune, delicvescente. În schimb platina formează sulfatul platinei (IV), $Pt(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, cristale galbene solubile în apă, alcool, eter sau în acizi,

La dizolvarea Pd în acid acetic glacial ce conține HNO_3, la fierbere. se formează cristale brune ale trimerului diacetatului de paladiu (II), $[Pd(OCOCH_3)_2]_3$. Acetatul și alți carboxilați ai paladiului sînt scindați de amine sau alți liganzi cu formare de compuși galbeni, formă *trans*-$[L_2Pd(OCOR)_2]$. Acetatul de platin (II), de asemenea trimer, nu este izomorf cu compusul de paladiu și nici nu scindează în prezența liganzilor.

Acidul etilendiamintetraacetic (EDTA) în mod obișnuit funcționează ca ligand penta- sau hexadentat; în compusul paladiului (II), $Pd(H_4EDTA)Cl_2 \cdot 5H_2O$ acest ligand funcționează bidentat și se coordinează prin atomii de azot. În structura plan pătrată, două poziții sînt ocupate de atomii de azot și două de atomii de clor. La eliminarea atomilor de clor prin precipitare cu azotat de argint cele două poziții coordinative vor fi ocupate de grupările carboxilat din EDTA.

17.2.5.9. COMBINAŢII COMPLEXE

Metalele platinice au tendinţă accentuată de a forma compuşi coordinativi cu diverşi liganzi (amine, fosfine, arsine, sulfuri etc.), metalele funcţionînd în toate stările de valenţă, de preferinţă stări de valenţă inferioare.

Metalcarbonilii reprezintă unul din cel mai interesant capitol al chimiei metalelor platinice. Metalele platinice formează metalcarbonili mono- şi polinucleari (tabelul 17.14).

Tabelul 17.14

Carbonili şi derivaţi ai metalelor platinice

Carbonili	Derivaţi	Carbonili	Derivaţi	Carbonili	Derivaţi
$Ru(CO)_5$	$H_2Ru(CO)_4$	$Rh_2(CO)_8$	$HRh(CO)_4$		$Pd(CO)X_2$
	$H_2Ru_3(CO)_{10}$	$Rh_4(CO)_{12}$	$Rh(CO)_2X_2$		$[Pd(CO)Cl]_n$
$Ru_3(CO)_{12}$	$H_4Ru_4(CO)_{12}$	$Rh_6(CO)_{16}$			
	$H_2Ru_4(CO)_{13}$				
	$H_2Ru_6(CO)_{18}$				
	$Ru(CO)_2X_{2n}$				
$Os(CO)_5$	$X_2OS(CO)_4)$	$Ir_2(CO)_8$	$HIr(CO)_4$	$[Pt(CO)_2]_n$	$Pt(CO)_2X_2$
	$H_2Os_2(CO)_8$		$It(CO)_3X$		$[Pt(CO)X_2^+]_2$
$Os_2(CO)\cdot$	$X_2Os_3(CO)_{10}$	$Ir_4(CO)_{12}$	$Ir(CO)_2X_2$		$Pt_2(CO)_3X_4$
	$H_2Os_4(CO)_{13}$				
$Os_3(CO)_{12}$		$Ir_6(CO)_{16}$	$Ir(CO)_3X_3$		
$H_2Os_4(CO)_{12}$	$H_4Os_4(CO)_{12}$		$Ir(CO)_2X_3$		(X = halog)
	$[Os(CO)_2X_2]_n$				

Carbonilii metalelor platinice se pot obţine prin acţiunea monoxidului de carbon asupra halogenurilor, tetroxizilor sau acetilacetonaţilor, în autoclavă sub presiune sau în soluţie metanolică. Printre reacţiile caracteristice carbonililor metalelor platinice menţionăm: reducerea cu formare de anioni, scindări cu formare de halogenometalcarbonili, reacţii de substituţie a monoxidului de carbon cu diverşi liganzi (amine, fosfine, arsine, olefine), reacţii de condensare. Tendinţa de a forma anioni izoelectronici cu metalcarbonilii neutri este extrem de pronunţată; anionii se pot obţine prin reducerea carbonililor cu metalele alcaline sau amalgame, soluţii de metale alcaline în amoniac lichid sau tetrahidrofuran, borohidrură alcalină. Hidrurile metalcarbonililor, formal pot fi considerate nişte tipuri speciale de acizi de la care derivă anionii metalcarbonililor. Pe lîngă metodele amintite mai sus se pot folosi şi metode directe, din metale sau halogenuri metalice sub presiuni înalte de hidrogen şi monoxid de carbon. Hidrurile mononucleare sînt sensibile faţă de oxigen; cele polinucleare şi derivaţii substituiţi manifestă o stabilitate termică şi oxidativă bună. Halogenurile metalcarbonililor se pot obţine fie prin acţiunea directă a halogenilor asupra metalcarbonililor polinucleari, fie prin carbonilarea directă a halogenurilor metalelor platinice; astfel $PtCl_2$ reacţionează cu monoxidul de carbon, la cald cu formare de $[Pt(CO)Cl_2]_2$. Halogenurile carbonililor metalelor platinice au rol important în reacţiile de substituţie, semnalîndu-se ca intermediari. Este interesant faptul că în cazul paladiului şi platinei cu toate că nu se cunosc metal carbonili neutri, s-au semnalat diverse halogenuri ale metal-carbonililor.

Metalele platinice pot forma combinații complexe cu olefine ca liganzi. Primul compus a fost obținut în 1827 de *Zeise*, între etilenă și clorura de platin (II), de compoziție $PtCl_2 \cdot C_2H_4$; astăzi se știe că olefina are o poziție perpendiculară pe planul ecuatorial, ocupînd o poziție coordinativă în vecinătatea atomului de platină tetracoordinat. Olefinele și poliolefinele formează un număr însemnat de complecși cu aproape toate metalele platinice, olefinele funcționînd ca liganzi monodentați. Cei mai des întîlniți sînt derivații olefincarbonilici, ciclopentadienilmetalcarbonilolefinici și halogenuri metalolefinici. Se știe că halogenurile metalelor platinice absorb etilena (dar nu s-au izolat produși în cazul Ru și Os); sărurile metalelor platinice (Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) catalizează oligomerizări, polimerizări și dehidrogenări ale olefinelor, reacții care implică formarea intermediară a unor complecși olefinici; s-au izolat: $[(olefin)_2RhCl]_2$, $(Ph_3P)_2Rh(\pi-C_2H_4)Cl$, $IrCl_2(\pi-C_2H_4)$, $(olefin)_3Ir(CO)Cl$, $[(olefin)PdCl_2]_2$, $[Pt(\pi-\mathrm{olefin})X_2]_2$ și $[(\pi-\mathrm{olefin})_2PtX_2]$. Pe lîngă halogenuri simple și complexe ale metalelor platinice se folosește în reacții cu olefinele de exemplu un compus cu benzonitril, $[(PhCN)_2PdCl_2]$, în care nitrilul este slab legat și poate fi ușor înlocuit de olefine.

Metalele platinice formează complecși π-alilici de tipul ML_2(M = Pd, Pt), RhL_3, $[LPdCl]_2$, $[L_2RhCl]_2$, L_3RuCl_2 unde $L = \pi-C_3H_5$, C_4H_6. Nu s-au semnalat pînă acum complecși ai osmiului.

Metalele platinice formează combinații complexe cu π-ciclopentadienil, de tip binar MCp_2, precum și complecși micști, dintre care cei mai importanți sînt ciclopentadienilmetalcarbonilii $[CpM(CO)_2]_2$, $[CpRh(CO)]$, $[CpPt(CO)]_2$, precum și halogenurile ciclopentadienilmetalice $[CpRhBr_2]_x$ și $[CpPdCl]_2$ (unde Cp este $\pi-C_5H_5$).

Printre cei mai interesanți complecși π descriși în ultimul timp se află complecșii cu liganzi carboranici. Paladiul formează un complex mixt π-carbolil-π-ciclobutadienil, de compoziție $(\pi\text{-}Ph_4C_4)Pd(\pi\text{-}1,2\text{-}Me_2C_2B_9H_9)$ preparat prin reacția dintre anionul carbolil $(C_2B_9H_{11})^{2-}$ și complexul ciclobutadienic $[(\pi\text{-}Ph_4C_4)PdCl_2]_2$.

Metalele platinice formează cu benzenul compuși de tip *bis (benzen) metal* $[(\pi\text{-}aren)_2M]^{2+}$ și $[(\pi\text{-}aren)_2M]$ (unde M = Ru, Os, Rh, Ir), precum și halogenoderivați de tip $[(\pi\text{-}C_6H_6)RuCl]X$. Astfel, la încălzirea clorurilor de ruteniu sau osmiu cu hidrocarburi aromatice, în prezența clorurii de aluminiu și pulberii de aluminiu, se formează după hidroliza amestecului de reacție, cationii $[(\pi\text{-}aren)_2M]^{2+}$, izolabili prin precipitare ca hexafluorofosfați. Compușii ce conțin hexametilbenzen au fost reduși pînă la formarea moleculei neutre $[(\pi\text{-aren})_2M]$, intermediar formîndu-se cationul $[(\pi\text{-}aren)_2M]^+$. 1,3-ciclohexadiena se dehidrogenează în prezența clorurii de ruteniu (III) în alcool, formînd un complex al benzenului $[(\pi\text{-}C_6H_6)RuCl]X$. S-au semnalat de asemenea complecși ai benzenului și la iradierea ciclohexadienei cu halogenuri de osmiu.

BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

1. Cărţi şi monografii

Adams, R.M. *Boron, Metallo-Boron. Compounds and Borans*, Interscience—Willey, New-York, 1964.

Aronson, V., Lundström, T., Rundqvist, S. *Borides, Silicides and Phosphides Spattiswoode.* Ballamtyne şi Co. Lt. London 1965.

Bagnall, K.W. *The Actinide Elements.* Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972.

Bagnall, K.W. *Halogen Chemistry* (Ed. V. Gutmannn), vol. 3, Acad. Press London, 1967

Bailar, J. C. Jr., Emeleus, H. J. Nyholm, S. R. *Comprehensive Inorg. Chemistry.* vol. I—V. Pergamon Press, 1973.

Ballhausen, C. J. *Introduction to Ligand Field Theory.* Mc. Graw-Hill, 1962.

Bassett, J. *Inorganic Chemistry.* Pergamon Press, 1965.

Betehten, A. G. *Curs de mineralogie.* Editura Tehnică, Bucureşti 1953.

Bersuker, J. B., Ablov, A. V. *Legătura chimică în combinaţii complexe*, Chişinău, 1962.

Bleaney, B. I., Bleaney B. *Electricity and Magnetism.* Clarendon Press, Oxford, 1957.

Brown, D. *Halides of the Lantanides and Actinides*, Willey and Sons, London, 1968.

Cădariu, I. *Chimie fizică*, vol. II. Ed. Tehnică, Bucureşti 1967.

Canterford, J. H., Colton, R. *Halides of the second and third Row Transition Metals.* Willey Interscience, London 1968.

Carlin, R. L. *Progress in Transition Metals Chemistry* I, II, III. Decker, New-York, 1965.

Cartmell, E., Fowles, G. W. A. *Valency and Molecular Structure*, 2-nd ed. London, 1961.

Clark, R. J. H. *The Chemistry of Titanium and Vanadium.* Amsterdam, London, New-York, 1968.

Colton, R. *The Chemistry of Rhenium and Technetium.* Interscience Willey London, 1965.

Colton, R., Canterford, J. H, *Halides of the First Row Transition Metals.* Willey Interscience, London, New-York, 1969.

Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory.* Interscience Publisher, New-York, 1964.

Cotton, F.A. *Progress in Inorganic Chemistry*, vol 1—13. Interscience Willey, New-York,

Cotton, F. A., Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry.* Interscience Willey, London, 1972.

Donovan, B. *Elementary Theory of Metals* în vol. II din *The International Encyclopedie of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Topic 11. The Ideal crystaline State, Pergamon Press, 1967.

Durrant, P.I., Durrant, B. J. *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry* London, 1970.

Elliott, R. S. *Constitution of Binary Alloys* New-York, 1965.

Emeleus, H. J., Sharpe, A. G. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry.* vol. 1—18 Academic Press New-York, 1970.

Everest, D. A. *The Chemistry of Beryllium*, Elsevier, London, 1964.

Fairbrother, F. *The Chemistry of Niobium and Tantalum*, Elsevier, London, 1967.

Figgis, B. N. *Introduction to Ligand Field.* New-York, London, 1967.

Gîdea Suzana, Protopopescu, M., Drimer, D. *Metalurgia fizică a materialelor semiconductoare.* Edit. Acad. R.S.R. 1966.

Goldschmidt, V. M. *Geochemistry*, 1954
Gray, H. B. *Electrons and Chemical Bonding*. W. A. Beniamin New-York, 1964.
Gutmann, V. *Halogen Chemistry*, vol. III. Academic Press, London, 1967.
Hajos, A. *Komplexe Hidryde und ihre Anwendung in der organischen Chemie*. V E B Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966.
Heal, H. G. *Recent studies in Boron Chemistry*. The Royal Institute of Chemistry. Lectures Monographs and Raports. London, nr. 1, 1960.
Hoppe, R. *Advanced Fluorine Chemistry*. vol. VI, 1970
Iovu, M. *Industrii chimice*, Ed. didactică și pedagogică București, 1968.
Jellinek , F. *Inorganic Sulphur Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1968.
Jones, M. M. *Ligand Reactivity and Catalysis*. Acad. Press New-York, London, 1968.
Katz, J. J., Seaborg, G. T. *The Chemistry of the Actinide Elements* Methuen London 1957.
Keller, C. *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag chemie Gmbh, vol. 3, 1971
Kieffer, R., Benesowsky, F. *Hartstoffe*, Wien, 1963—1964.
Kieffer, R., Braun, H. *Vanadin, Niob, Tantal. Die Metalurgie der reinen Metalle und ihrer Legierungen*. Berlin, 1963.
Kittel, C. *Introducere în fizica corpului solid*. Editura Tehnică, București, 1972.
Korkisch, J. *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions*, Pergamon Press 1965
Langowski, J. J. *Modern Inorganic Chemistry*, New-York, 1973.
Larsen, E. M. *Transitional Elements*. W. A. Benjamin Inc. New-York, Amsterdam, 1965.
Lee, A. G. *The Chemistry of Thallium*. Elsevier, Amsterdam 1971.
Le Roy Eyring *Progress in the Science and technology of the Rare Earths, Pergamon Press*, 1964.
Libowitz, G. G. *The Solid State Chemistry of Binar of Metall Hydrides*. W. A. Benjamin Inc. New-York, 1965.
Martell, A. E., Calvin M. *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice Hall New-York, 1962.
Muetterties, E. L. *The Chemistry of Boron and its compounds* John Willey, New-York, 1968
Mueller, W. M. Blakledge, J. P. Libowitz, G. G. *Metal Hydrides* Academic Press, New-York, 1968.
Naray-Szabo, I. *Anorganische Chemie* (vol. I, II, III) Akademie Verlag, Berlin, 1962—1963.
Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică* Vol. I Ed. Tehnică Buc. 1972
Nekrasov, B. V. Curs de Chimie generală Editura Tehnică, București, 1960
Nenițescu, C. D. *Chimie generală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
Nenițescu, C. D. *Chimie organică*, vol. I Editura didactică și pedagogică, București 1966
Orgel, L.E. *An Introduction to Transition Metal Chemistry* Ligand Field Theory J. Willey, New-York, 1960
Pascal, P. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson et Cie, Paris
Pauling, L. *Chimie generală*, Editura științifică, București, 1970
Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals* 3-nd ed. Cornell University Press, Ithaca, New-York 1960.
Peacock, R. D. *The Chemistry of Technetium and Rhenium*, Elsevier, London, 1966.
Philips, C. S. G., Willians, R. I. P. *Inorganic Chemistry*, vol. I și II, Clarendon Press, Oxford, 1966.
Plesek, J., Hermanek, S. *Sodium hydride. Its use in the laboratory and in technology*. Prague Academia, 1968.
Quarell, A. G. *Niobium, Tantalum , Molybdenum and Tungsten*, Elsevier, London, 1961.
Remy, H. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (vol. I și II) 10 Aufl. Akad. Verlagsgeselschaft, 1959—1960.
Ripan, R. :i Ceteanu I. *Chimia metalelor*, Editura didactică și pedagogică, București, 1969.
Runde, E. R. *Theories of Bonding in Metals and Alloys*, in Intermetalic Compounds, J. Willey, New-York 1967
Saukov, A. A. *Geochimie*, Editura Tehnică, Bucusești, 1954
Sheka, J. A., Chaus, I. S., Mityureva, T. T. *The Chemistry of Gallium* . Elsevier, London, 1966
Slavinski, M. P. *Proprietățile fizico-chimice ale elementelor*, Editura Tehnică, București, 1955
Samsoniv, G. V. *Sililsidy i ikh ispol'zovaniye v tekhnike*. Izdatel'stvo Akademii Ukrainskoi SSR Kiev 1969
Samsonov, G. V. *Tugoplavkie soedinenia Metallurgizdat*, Moscova 1963.
Samsonov, G. V. *Refractory Transiticn Metal Compounds*. High temperatur cermets, Academic Press, New-Ycrk 1964.

Samsonov, G. V., Markowski, L. I. *Bor ero soedinenia i splavi* Isdatel'stvo Akademii Nauk Ukrainskoi SSR Kiev 1960.
Slater, I.C. *Insulators, Semiconductors and Metals.* Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. III Mc. Graw-Hill, New-York, 1967.
Sneed, M.C., Maynard, I. L., Brasted, R. C. ș. a. *Comprehensive Inorganic Chemistry* (vol. I, II, IV, VII, VIII, X) Van Nostrand, New-York
Spedding, F. H., Dare, A. M. *The Rare Earth Elements,* Elsevier, London, 1963.
Stiopol, V. *Geochimie,* Edit. didactică și pedagogică, București, 1967.
Schulze, G. E. R. *Metalphysik.* Akademie-Verlag, Berlin, 1967.
Topp, N.E. *Chemistry of the Rare Earth Elements,* Elsevier London, 1965.
Trzebiatowski, W. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie,* D. V. W. Berlin, 1963.
Van Wazer, J. R. *Phosphorus and its compounds.* Vol. I Chemistry Interescience Publishers, New-York, London 1958
Wadsley, A.D. *Inorganic Non-Stoichiometric compounds* (în Non-Stoichimiometric compounds edited by Lyon Mandelcorn) Academic Press, 1964.
Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry* 3-nd ed. Clarendon Press, Oxford, 1962.
Wheatley, P. I. *The Determination of Molecular Structure,* Clarendon Press, Oxford, 1960.
Whiffen, D. H. *Spectroscopia,* Editura științifică, București 1970.
Winnacker, K., Küchler, L. *Tehnologie chimică anorganică,* vol. II, Editura Tehnică, 1962.
Yoffe, A. D. *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry* Elsevier, Publ. Amsterdam, 1966.
Yong, R. S. *Cobalt , its chemistry, metallurgy an uses.* New-York, 1960.

2. Reviste

Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N. R. In: *Quart. Rev.* (1958), **12**, 3, 265
Allen, A. D., Senoff, C. V. In: Chem. Comm., (1965), 621.
Allen, A. D., Harris, R. O., Loescher, B. R., Stevens, J. R., Whiteley, R. N. In: Chem. Rev., (1973), **73**, 1, 11.
Bagnall, K. W. In: Coord. chem. Rev. **2**, 145 (1967)
Balch, A. L., Dance, I. G., Holm, R. H. In: **J. Amer.** Chem. Soc. **90** (1968) 1139.
Bayer, E., Schretzmann, P. In: Structure and Bonding **2**, 181 (1967)
Bear, I. J., Mumme, W. G. In: Acta Cryst. B. **27** (1971), 366, 1373.
Bell, N. A., Coates, G. E. In: J. Chem. Soc. **A** (1968), 823.
Borod'ko, J., Shilov, H. E. In: Uspehii Himii (1969), **38** (5) 761.
Bowler, D., Logan, N. In: Chem. Comm (1971), 582.
Carty, A. J. In: Coord. Chem. Rev. **4** (1969), 29.
Chandrashekar, G. V., Mayo, J., Honig, J. M. In: **J. Solid State Chem.** (1970) **2,** 528.
Collman, J. P. In: Accounts. Chem. Res. **1** (1968), 136.
Cramer, R. D., Jenner, E. J. In: J. Amer. Chem. Soc. **85** (1963), 1961.
Crisp, W. P., Deutscher, R. L., Kepert, D. L. In: J. Chem. Soc. A. (1970), 2199.
Dehnicke, K., Weidlein, J. In: Angew. Chem. **75** (1963), 419, **78** (1966), 1065.
Djordjevic, C. In: J. Chem. Soc. A (1970), 3382.
Edwards, A. J., Taylor, P. In: Chem. Comm. (1970), 1474.
Fay, R. C., Lowry, R. N. In: Inorg. Chem. **9** (1970), 2048.
Fereday, R. J., Logan, N., Sutton, D. In: J. Chem. Soc. A (1970), 2699
Franch, J.P., Bacard, C., Seree de Rock, I., Sayus, L. In: Rev. de l'Institut Francais de Petrole XXIV, nr. **6**, 710 (1969)
Gray, H.B., Wiliams R., Bernal, J. In: J. Amer. Chem. Soc. **84** (1962) 3596.
Halpern, J. In: Advan. Chem. S. N. **70** (1967)
Hamilton, J. B., Mc. Carley, R.E. In: Inorg. Chem. **9** (1970), 1339.
Hands, A. R., Mercer, A. J. H. In: J. Chem. Soc. A (1968), 449.
Hartman, R. E., Gupta, S. K., Brown, D. J. In: Chem, Rev. **73** (1973) 1
Hazell, A. C. In: Acta Cryst. **16** (1963), 71.
Heck, R. F. In: Accounts. Chem. Res. **2**, 10 (1969).
Hessett, B., Perkins, P. G. In: J. Chem. Soc. A (1970) 3229, 3331
Howell, J. A. S., Moss, K. C. In: J. Chem. Soc. A (1971) 2483.

Hullinger, F., In: Structure and Bonding **4**, (1968)
Johnson, M. P. In: J. Amer. Chem. Soc **88** (1966), 1588
Jorgensen, C. K. In: Advan. Chem. Phys. **5** (1963), 33
Kane, J., Massey, A. G. In: J. Inorg. Nuclear Chem. **33** (1971), 1195, 1569
Kasenally, A. S., Nyholm, R. S., Stialdard, M. H. B. In: J. Amer. Chem. Soc. **86** (1964), 1884.
Kim, S. S., Reed, S. A., Stout, J. W. In: Inorg. Chem. **9** (1970), 1584.
Kistenmacher, T. J., Stucky, G. D. In: Inorg. Chem. **10** (1971), 122.
Krebs, B. In: J. für anorg. Chem. **378** (1970), 263
Larkworthy, L. F. In: J. Chem. Soc. A (1970), , 1095.
Larson, E. M. In: Chem. Comm. (1970), 281.
Ludwig, J., Schwartz, D., Inorg. Chem. **9** (1970), 607.
Matwiyoff, N. A., Wageman, W. E., Inorg. Chem. **9** (1970), 1031
Mc Ewen, R. S. J. Phys. Chem. **75** (1971), 1782.
Michelson, C. E., Dyer, D. S., Ragsdale, R. O., J. Chem. Soc. A (1970) 2296.
Nassiff, P. J. In: Inorg. Chem. **10** (1971), 368.
Nickerson, R. F. In: J. Nuclear Chem. **32** (1970, 1401
Nichols, D. ș. a. In: Coord. Chem. Rev. **1** (1966), 379—414.
Nyholm, R. S. In: J. Chem. Soc. A (1969), 2536, (1970) 292, 1894
Paez, E. A., Oosterhuis, W. T., Weaver, D. L. In: Chem. Comm. (1970) 506.
Pearson, R. G. In: J. Amer. Chem. Soc. **85** (1963), 3533.
Pederson, C. J. In: J. Amer. Chem. Soc. **89** (1967), 7017; **92** (1970), 386.
Podimore, L., Smith, P. W., Stoessiger, B. In: Chem. Comm. (1970) 221
Proskurnikov, A. A., Krilov, E. J. In: Inorg. Chem. **10** (1965), 551.
Schrauzer, G. N., Mayweg, V. In: J. Amer. Chem. Soc. **84** (1962), 3221.
Seifert, H. I., Gestenberg, B. In: Z. Anorg. Chem. **315** (1962), 56—63.
Selbin, I. In: Chem. Rev. **65** (1965), 153—75; Coord. Chem. Rev. **1** (1966), 293.
Stringer, J. In: J. Less. Common Metals, **8** (1965) 1.
Struss, A. W., Corbett, J. D. In: Inorg. Chem. **8** (1969), 227; **9** (1970) 1373.
Terzis, A., Raymond, K. N., Spiro, T. G. In: Inorg. Chem. **9** (1970) 2415
Therald, M., Dean, F. M., Larry, C. T., Ricardo, F., Gerald, R. F. William, J. R. In: Chem. Rev. (1965), 1.
Tompson, D. W., Somers, W. A., Workman, M. O. In: Inorg. Chem. **9** (1970) 1252.
Todd, L. J. In: Adv. Organometalic Chem., **8** (1970), 87
Tsuje, J. In: Fortschritte der chemischen Forschung (1972) 28 Topics in current Chemistry.
Turyan, P. J., Bondarenko, N. J. In: Zhur. Neorg. Khim. **4** (1959), 1070
Valentine, J. S. In: Chem. Rev. **73** (1973), 3.
Vaska, L. In: Science (1963), 140, 809.
Vogt, L. H. Jr., Faigenbaumm, H. M., Wiberley, S. E. In: Chem. Rev. (1963), 269.
Volpin, M. E., Shur, V. B. In: Vestn. Akad. Nauk, SSSR, (1965) 1, 51.
Von Dreede, R. B., Stezowski, J. J. , Fay, R. C. In: J. Amer. Chem. Soc. **93** (1971), 2887.
Wald, A. In: Advan. Chem. Ser. **98** (1971), 17.
Walton, R. A. In: Coord. Chem. Rev. **6** (1971) 1—25
Wilson, J. A., Yoffe, A. D. In: Advan. Phys. **18** (1969), 193.

*** *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinhein.
*** *M.T.P. Iniernational Review of Science*, Inorganic Chemistry Series One; University Park Press-Butterworts. Reference Series 1971—1972.

Lei 33